

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO BACHAREL EM ENGENHARIA QUÍMICA**

LUCIANA RODRIGUES SILVA

**BIOSSORÇÃO DO CORANTE LARANJA SOLIMAX TGL
182% UTILIZANDO A TORTA DE CHIA**

PONTA GROSSA

2020

LUCIANA RODRIGUES SILVA



**BIOSSORÇÃO DO CORANTE LARANJA SOLIMAX TGL
182% UTILIZANDO A TORTA DE CHIA**

Projeto de Conclusão de Curso apresentado como requisito à obtenção do título de bacharel em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Juliana Martins T. de Abreu Pietrobelli

PONTA GROSSA

2020



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Ponta Grossa
Curso de Engenharia Química



TERMO DE APROVAÇÃO

BIOSSORÇÃO DO CORANTE LARANJA SOLIMAX TGL 182% UTILIZANDO A TORTA DE CHIA
por
Luciana Rodrigues Silva

Monografia apresentada no dia 06 de novembro de 2020 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Luciano Fernandes
(UTFPR)

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi
(UTFPR)

Profa. Dra. Juliana de Abreu Pietrobelli
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

O Termo de Aprovação Assinado encontra-se na Coordenação do Curso

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus e todos os mestres espirituais que me acompanham. Agradeço à minha base - meu pai Edson Armando Silva e minha mãe Rosélia Bach Rodrigues dos Santos, por sempre me darem tudo o que podiam em todos os níveis – físico, emocional e espiritual. Seja como for, nas alegrias ou dificuldades, foi e sempre serão eles que estarão do meu lado; e, por isso, serei sempre grata.

Então agradeço aos professores que aceitaram fazer parte dessa banca. Mas principalmente à professora Juliana Pietrobelli, que tão carinhosamente guiou esse trabalho. E agradeço também à amizade com a Jéssica Paula, que foi quem compartilhou comigo boa parte deste processo; sendo que cada linha escrita aqui, tem muito dela também. Sem essa amizade a faculdade não seria a mesma, e agradeço por boa parte das minhas conquistas acadêmicas ao apoio que ela proporcionou. À ambas, agradeço pelas infindáveis horas de paciência, companhia, suporte, orientação durante o desenvolvimento do trabalho. Agradeço por terem sido grandes apoios na universidade, o que invariavelmente se refletiu em minha vida como um todo.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela disponibilidade da infraestrutura e espaço para desenvolvimento do conhecimento. Agradecimentos à UEM, instituição de ensino superior pela estrutura disponibilizada incluindo laboratórios, equipamentos e vidrarias para fazer análises para obtenção de resultados e enriquecimento do trabalho; aos laboratoristas que tanto nos auxiliaram incluindo Junior Van Biek, Klaiane Fontana, Flávia, Luciano Tozetto, Aliel. A Prof. Dr. Giane G. Lenzi e ao Prof. Dr. Eduardo S. Chaves pelos ensinamentos que auxiliaram na condução do trabalho e também por ceder seus laboratórios para o desenvolvimento da pesquisa e a todos que em algum momento passaram pelo laboratório para auxiliar ou dar algum suporte. As pesquisadoras Lariana Beraldo, Bruna Cássia e Deborah Crominski na condução e interpretação dos resultados. Agradecimentos também a Henrique Larocca Carbonar, dono da Empresa Carbonar por ceder o resíduo utilizado.

Você nunca está só ou desamparado. A força
que guia as estrelas guia você também.
(Shrii Shrii Ánandamúrti – A graça de Baba)

RESUMO

SILVA, Luciana Rodrigues. **Biossorção do corante laranja solimax TGL 182% utilizando a torta de chia.** 2020. 70 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2020.

Palavras-chave: Biossorvente; Biosorvato; Testes de caracterização; Teste cinético, equilíbrio, termodinâmico.

Resumo – A indústria têxtil impacta o mundo de diversas formas, principalmente no que diz respeito a seus efluentes, de complexo tratamento e ambientalmente perigosos. Sendo esta, responsável pelo consumo de aproximadamente 60% dos corantes produzidos atualmente, na etapa do tingimento, dos quais 10 a 15% destes são descartados juntamente com seus efluentes, que em geral são tóxicos, carcinogênicos, de difícil remoção e reduzindo a penetração de luz solar nos corpos d'água, impossibilitando a fotossíntese. Os métodos convencionais de tratamento são caros e nem sempre efetivos. Sendo assim, este trabalho possui o objetivo de estudar o potencial de biossorção do Corante Laranja Solimax TGL 182% utilizando-se a torta de chia em solução aquosa. A torta de chia é um resíduo orgânico industrial da extração do óleo de chia e atualmente não existem aplicações ou destinação ambientalmente responsável para ela. Foi realizada a caracterização do biossorvente torta de chia utilizando-se as técnicas Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada com EDS (raios X) e Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier (FTIR). Os testes preliminares foram realizados com o objetivo de encontrar as melhores condições de operação, sendo elas pH 2, velocidade de agitação 120rpm, biomassa sem peneiramento e temperatura de 30°C. Os testes cinético, de equilíbrio e termodinâmico foram realizados em batelada e em triplicata. Posteriormente, ajustaram-se os modelos cinéticos aos resultados experimentais obtidos pela cinética de adsorção, sendo o modelo de Pseudo-Segunda ordem o que conduziu ao melhor ajuste. Já no teste de equilíbrio evidenciou-se uma tendência na ramificação do modelo de Langmuir, porém não o caracterizou de forma completa, como era o esperado, visto trabalhos similares. Por fim, os testes termodinâmicos apontaram uma reação exotérmica.

ABSTRACT

Luciana Rodrigues. Biosorption of orange dye solimax TGL 182% using chia pie. 2020. 70 sheets. Course Completion Work (Bachelor of Chemical Engineering) - Federal Technological University of Paraná. Ponta Grossa, 2020.

Key words: Biosorbent; Biosorbate; Characterization tests; Kinetic test, equilibrium, thermodynamic.

Abstract – Textile industry has a major environmental impact around the world, mainly considering the discharge of its effluents full of hazardous chemicals, whose treatment are complex and expensive. Nowadays, approximately 60% of the produced dyes are consumed by this industry, mainly in the coloring step of the process. In fact, 10 to 15% of them are not treated before its discharging in the environment along with the textile industry wastewater, which are usually toxic, carcinogenic, hard to treat and prevent light from penetrating in the water, reducing considerably photosynthesis. The conventional treatments are usually expensive and not always effective. Thus, the aim of this work is to study the biosorption potential of the Solimax TGL 182% Orange Dye using chia pie in aqueous solution. Chia pie is a organic industrial residue from the chia seed oil extraction process, which currently has no viable applications or environmentally responsible destination for it. The characterization analysis was made using two different technics – Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with EDS (X-ray) and the second Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Preliminary testes have been made to evaluate the best operational parameters, that have been defined as pH2, agitation speed of 120 rpm, biomass without sieving and temperature of 30°C. The kinetic, equilibrium and termdynamic testes have been performed in triplicate, batch process, controlling temperature, rotation and pH. Afterwards, the kinetic models have been adjusted to the experimental results obtained by the adsortion kinetics. The Pseudo-second order model led to the best adjustment. The equilibrium test tended a brach of the Langmuir model, although not completely characterized as expected, as seen in similar papers to the present work. At last, the thermodynamic tests determined a exothermal reaction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma de uma estação de tratamento de ciclo completo.....	19
Figura 2- Cadeia Produtiva Têxtil.....	20
Figura 3 - Estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azo corante.....	22
Figura 4 - Corante Laranja Direto 34	24
Figura 5 -Sementes de Chia.	26
Figura 6 - Torta de Chia armazenada após processamento	27
Figura 7- Esquema comparativo entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.	28
<i>Figura 8- Isotermas de Adsorção.</i>	33
Figura 9 Isotermas de Adsorção 2.....	35
Figura 10 - Micrografia de microscopia de varredura eletrônica, para torta de chia antes da biossorção do Corante Laranja Solimax TGL 182%. Ampliação 2000 vezes	46
Figura 11 - Micrografia de microscopia de varredura eletrônica, para torta de chia depois da biossorção do Corante Laranja Solimax TGL 182%.. Ampliação 2000 vezes	47
Figura 12 - Microscopia obtida pelo equipamento EDS da amostra de chia sem corante.	48
Figura 13- Microscopia obtida por EDS para a chia antes da interação com o corante, para cada um dos elementos: carbono, oxigênio, cálcio, magnésio, nitrogênio e potássio.....	48
Figura 14 - Espectro dos elementos na amostra de chia sem corante por EDS.....	49
Figura 15 - Microscopia obtida pelo equipamento EDS da amostra de chia com corante	49
Figura 16 - Imagens obtidas por microscopia de EDS na amostra de chia com corante.....	50
Figura 17 - Espectro dos elementos na amostra de chia com corante por EDS.....	51
Figura 18 - Espectro dos elementos na amostra de chia com Corante Laranja Solimax TGL 182%.	51
Figura 19 Comportamento cinético do processo (experimentos a 30 °C, 100 rpm e pH 2).	56
Figura 20 - Gráfico correlação $q \times T$	57
Figura 21- Modelo cinético Pseudo Primeira ordem ajustado aos dados experimentais....	58
Figura 22 - Modelo cinético Pseudo Segunda ordem ajustado aos dados experimentais	58
Figura 23 - Modelo cinético Elovich ajustado aos dados experimentais.....	58
Figura 24 - Modelo cinético Intra-Partícula ajustado aos dados experimentais	58
Figura 25 Gráfico $q \times$ Concentração	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de Corantes e Aplicação	23
Tabela 2 - Componentes e proporções da chia	26
Tabela 3 - Resultados do teste do pH.....	53
Tabela 4 - Resultado dos Testes de Granulometria	54
Tabela 5 - Resultados do teste de Agitação	55
Tabela 6 - Dados das Equações dos modelos Cinéticos	57
Tabela 7- Coeficientes de correlação e parâmetros de adsorção para os modelos cinéticos.....	59
Tabela 8 - Parâmetros obtidos e calculados	61

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	14
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	14
3	REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1	MEIO AMBIENTE E PRESERVAÇÃO.....	15
3.2	TRATAMENTO DE ÁGUA	17
3.3	EFLUENTES TÊXTEIS.....	19
3.4	CORANTES.....	21
3.4.1	Estrutura do corante	22
3.4.2	Corante Laranja Direto 34 Ou Laranja Solimax TGL 182%.....	23
3.5	BIOSSORÇÃO.....	24
3.6	BIOMASSA	25
3.6.1	Torta de chia	27
3.7	CARACTERIZAÇÃO DO BIOSORVENTE.....	28
3.7.1	Microscópio eletrônico de varredura	28
3.7.2	Técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	29
3.8	Modelos cinéticos.....	30
3.8.1	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.....	30

3.8.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	31
3.8.3 Modelo cinético de Elovich	32
3.8.4 Modelo cinético de difusão intrapartícula descrito por Weber e Morris (1963) ..	33
3.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	33
3.9.1 ISOTERMA DE LAGMUIR	36
3.9.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH.....	37
3.10 TESTE TERMODINÂMICO	37
4. METODOLOGIA.....	38
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE.....	38
4.2 PREPARO DO BIOSSORVENTE	39
4.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES.....	40
4.4 TESTES PRELIMINARES.....	41
4.4.1 O Efeito do pH na banda de adsorção do corante.....	42
4.4.2 Interferência do pH na remoção	42
4.4.3 Velocidade de agitação	43
4.4.4 Granulometria.....	43
4.4.5 Temperatura.....	43
4.5 TESTE CINÉTICO.....	44
4.5.1 Modelos cinéticos de adsorção	44
4.6 TESTE DE EQUILÍBRIO	45
4.6.1 Isotermas de Adsorção.....	45
4.7 Testes Termodinâmicos	45

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
5.1 CARACTERIZAÇÃO	46
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersa por raio X.....	46
5.1.3 FTIR	51
5.2 TESTES PRELIMINARES.....	52
5.2.1 Curva de calibração.....	52
5.2.2. Efeito do pH na remoção.....	52
5.2.3 Resultado da granulometria	53
5.2.4 Resultado da temperatura – tempo e velocidade de agitação.....	54
5.3 RESULTADOS DOS TESTES CINÉTICOS	56
5.3.1 Modelo cinético de pseudo primeira ordem.....	57
5.4 RESULTADOS DOS TESTES DE EQUILÍBRIO	60
5.4.1 Resultado isotermas.....	60
5.5 RESULTADOS TERMODINÂMICOS	61
6. CONCLUSÃO.....	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso extremamente importante para a sobrevivência e desenvolvimento de qualquer sociedade. No entanto, com a Revolução Industrial surge a problemática ambiental.

A indústria têxtil tem uma significativa parcela de contribuição na problemática ambiental, graças a seu uso extensivo de água no processo. O efluente gerado em indústrias têxteis é altamente poluidor, contendo elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos ao homem e ao meio ambiente (HASSEMER e SENS, 2002). Este setor é o segundo maior empregador na indústria de transformação no Brasil. Compreendendo o potencial econômico que o setor têxtil representa para o Brasil e também compreendendo a abundância hídrica do país e a relevância disto para o mundo (10% da água doce mundial se concentra no território nacional), fica evidente a necessidade da pesquisa e desenvolvimento neste setor, de forma a evitar danos ambientais ainda mais preocupantes.

Os processos convencionais de tratamento de efluentes têxteis são geralmente representados por um tratamento primário para remoção de sólidos suspensos, tratamento secundário – degradação biológica – e tratamento terciário, em geral, coagulação. Entretanto, estes apresentam, em geral, muita instabilidade para tratar corantes, baixa remoção de cor, e formação de muito lodo, o qual precisa também ser descartado. E, por fim, custos muito altos para se atingir padrões de qualidade aceitáveis.

Por esta razão, no presente trabalho é proposto uma forma alternativa e de baixo custo para remoção de corantes em água, em especial o corante laranja Solimax TGL 182% através de um processo denominado bioissorção. O processo de bioissorção consiste na ligação de uma espécie dissolvida em fase líquida, o sorbato, à um bioissorvente, material sólido de origem natural - biomassa. No caso do presente estudo usou-se corante como sorbato e, como biomassa, o resíduo do processamento de uma indústria de óleo de chia, que aqui damos o nome de “torta de chia”.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência da torta de chia (resíduo da prensagem de chia para retirada do óleo) para remoção de corante Laranja Solimax TGL 182% de uma solução aquosa.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Caracterizar o biossorvente
- Realizar testes preliminares para definir as melhores condições de operação para remoção do corante Laranja Solimax TGL 182% de uma solução aquosa.
- Efetuar testes cinéticos com o intuito de estabelecer tempo de equilíbrio e cinética para o processo.
- Executar teste de equilíbrio para a avaliação da quantidade necessária da torta de chia na remoção do corante alaranjado.
- Efetuar teste termodinâmico para avaliar características finais do sistema.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 MEIO AMBIENTE E PRESERVAÇÃO

Ao discutir o processo de desenvolvimento econômico e social, não se deve ignorar a forma que o homem exerce a sua influência no meio. O crescimento da espécie humana, a mudança nos padrões de consumo e de produção com a Revolução Industrial trouxe como resposta uma crescente preocupação com a maneira que o homem se relaciona com o meio ambiente (IPEA, livro 07- 2010). Khataee et.al (2013) ressaltam que a consequência negativa do crescimento da humanidade, da sociedade e da tecnologia foi a desordem ambiental, a redução dos recursos ambientais disponíveis e principalmente a demanda por água potável, o que demanda métodos eficientes de tratamento.

O primeiro marco a chamar a atenção do mundo para o problema ambiental foi a publicação do livro de Rachel Carson, “A Primavera Silenciosa”, em 1962, no qual a autora evidenciou que, para proteger a saúde humana era necessário preservar o meio ambiente. Então, em 1972 a ONU convocou a Conferência das Nações Unidas sobre o Ambiente Humano em Estocolmo e sua Declaração contém 19 princípios que representam um Manifesto Ambiental.

“Chegamos a um ponto na História em que devemos moldar nossas ações em todo o mundo, com maior atenção para as consequências ambientais. Através da ignorância ou da indiferença podemos causar danos maciços e irreversíveis ao meio ambiente, do qual nossa vida e bem-estar dependem. Por outro lado, através do maior conhecimento e de ações mais sábias, podemos conquistar uma vida melhor para nós e para a posteridade, com um meio ambiente em sintonia com as necessidades e esperanças humanas...” (ONU, 1972).

A partir de então a preocupação ambiental se estendeu para as indústrias.

“A proteção ambiental se baseia no fato de a natureza e civilização caminharem juntos. Entretanto, isto apenas pode ser sentido hoje em dia, graças às atuais características mundiais intumescidas (particularmente a população e os cada vez mais eficientes meios de produção). De fato, a natureza possui mecanismos que a permitem se adaptar às modificações. Entretanto, este tempo de adaptação é demasiado longo para a atual velocidade das mudanças. A civilização cobra cada vez mais da natureza, primeiramente consumindo os seus recursos naturais, e então despejando resíduos. Visto que o ar, a água, a terra, a flora e a fauna são recursos limitados, não podem ser utilizados indefinidamente sem prejudicar os elementos da vida.” (MERIAN 1955 apud ANLIKER 1976).

Anliker (1976) ressalta a importância que os corantes e todos os compostos orgânicos utilizados para coloração têm no dia a dia das pessoas, influenciando o humor e contribuindo enormemente na qualidade de vida. Ao mesmo tempo o autor mostra que é necessário ressaltar que os progressos e conquistas nesta área apenas são convenientes caso não causem perigo ao meio ambiente. A partir do trabalho de Anliker, no Sexto Simpósio Internacional de Cores, fica evidente a importância de definir e avaliar os impactos desta indústria e mostrar que medidas estão sendo tomadas para conter tais impactos.

A legislação é outro fator decisivo que faz com que empresários adotem ações para minimizar os impactos causados pelas indústrias têxteis. O tratamento de efluentes por força da lei colabora para que outras ações sejam pensadas, ampliando a visão de sustentabilidade. No Brasil, os tratamentos dos efluentes têxteis seguem as disposições da Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011, que “dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA”. Carvalho (2016) segundo a organização britânica sem fins lucrativos *Forum for the Future*, afirma que “todas as etapas da cadeia têxtil compõem um ciclo não sustentável, sendo, portanto, passíveis de análise na tentativa de identificar as

etapas poluidoras e traçar metas com vistas à diminuição dos impactos ambientais”.

3.2 TRATAMENTO DE ÁGUA

As estações de tratamento de água surgiram da necessidade de tornar água, dito “bruta”, ou seja, aquela que vem diretamente de mananciais própria para o consumo, ou melhor, dentro das especificações técnicas e estéticas, evitando todo e qualquer risco à saúde (FERREIRA FILHO, 2017). A concepção atual de estações de tratamento modernas trata-se de um conjunto de técnicas que se desenvolveram de maneira empírica e científica no decorrer da história da humanidade. Segundo Ferreira Filho, há evidências encontradas de escritos em sânscrito que datam de 4000 a.C., relatando a necessidade de se filtrar “águas impuras” antes de consumir. E, em 1500 a.C., algumas gravuras egípcias mostram artefatos confeccionados artesanalmente com a finalidade de separar sólidos presentes em águas empregadas para o consumo. Estes dados demonstram a necessidade desde os primórdios da humanidade de melhorar a qualidade das águas, técnica que, no decorrer dos séculos de história, foi aprimorado e desenvolvido.

Em 1908, segundo Ferreira Filho (2017), o processo dotado de desinfecção, coagulação química, floculação, sedimentação e filtração passou a ser adotado, aproximando-se muito do processo hoje utilizado. Portanto, o tratamento da água tem por finalidade elevar o padrão de qualidade da água bruta, de maneira que seja possível atender um padrão de qualidade mínimo, que, no Brasil é chamado de padrão de potabilidade e definido pelo Ministério da Saúde por meio da Portaria 2.914, de 12 de dezembro de 2011 (FERREIRA FILHO, 2017). Pode-se agrupar estes padrões de potabilidade, de forma resumida, como se segue:

- Garantir que a água tratada seja esteticamente agradável ao consumo humano, por exemplo: turbidez, gosto e odor, cor aparente, sólidos dissolvidos totais etc.
- Qualidade microbiológica, por exemplo: coliformes termotolerantes, coliformes totais, cistos de protozoários, vírus etc.
- Segurança química da água, por exemplo: metais pesados (cádmio, chumbo etc.), compostos orgânicos (benzeno, tolueno etc.) e agrotóxicos (endrin, pentaclorofenol etc.).

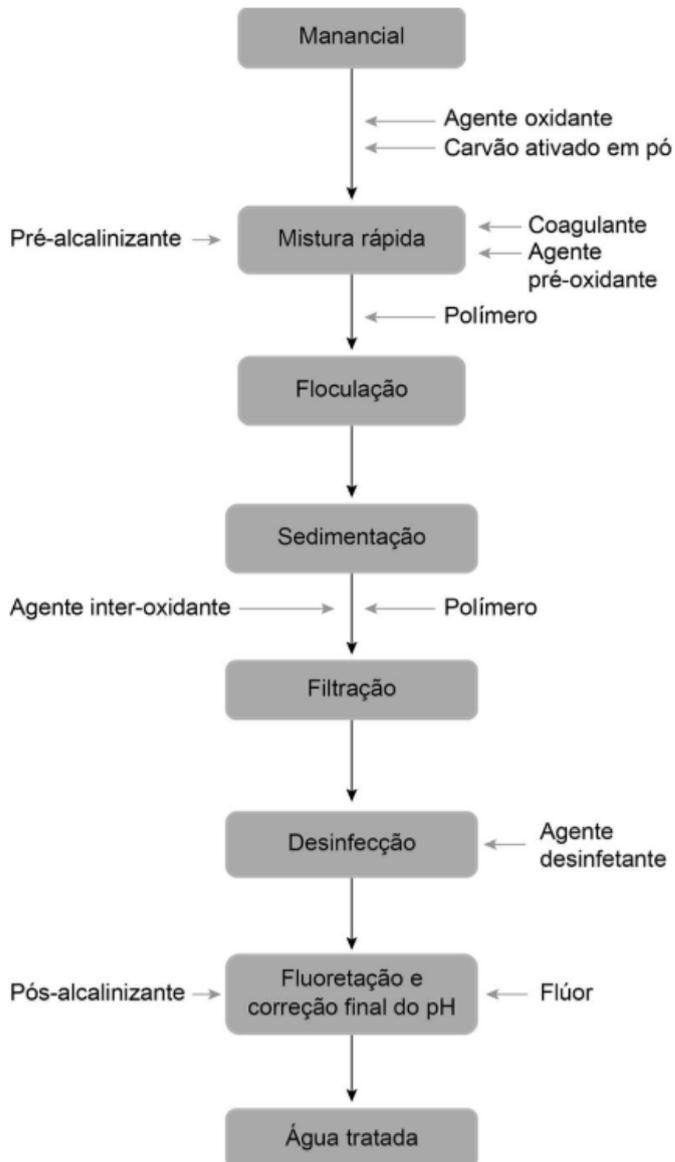
- Controlar a formação de subprodutos da desinfecção, por exemplo: trihalometanos, ácidos haloacéticos, etc. Ferreira Filho (2017), ao comentar sobre os padrões de qualidade da água tratada, considera a importância de se analisar também os custos advindos do aumento da rigorosidade dos padrões de qualidade e as condições socioeconômicas do local de implantação das obras de uma estação de tratamento de água.

Ferreira Filho (2017) evidencia que o tratamento convencional de água tem como principal objetivo as melhorias das qualidades estéticas e microbiológicas da água e com subprodutos de desinfecção que não cause riscos à saúde da população. Entretanto, no que diz respeito à remoção de compostos orgânicos, inorgânicos e metais pesados, deve-se recorrer à processos alternativos como carvão ativado, arraste com ar, processo com membrana, entre outros; pois encarece o processo e não é viável economicamente. Ferreira Filho (2017) reitera que, ao olvidar-se os esforços referentes aos tratamentos de esgotos, dificuldades serão evidenciadas no que se diz respeito ao tratamento de água - também pode-se estender este conceito às negligências feitas pelas estações de tratamento de efluentes da rede industrial. É importante ressaltar que a melhor maneira de minimizar os custos na implantação de estações de tratamento de água é, na verdade, investir em programas de controle e prevenção da poluição.

3.2.1 O processo de tratamento de água

Como já descrito, o processo de tratamento de água é um conjunto de operações unitárias em série que se complementam entre si e possibilitam que o tratamento de água seja suficientemente eficiente para entregar água potável para a população. Abaixo segue um fluxograma dos processos de uma estação de tratamento de água de ciclo completo e os respectivos produtos químicos adicionados.

Figura 1: Fluxograma de uma estação de tratamento de ciclo completo



Fonte: Ferreira Filho (2017)

3.3 EFLUENTES TÊXTEIS

A industrialização e urbanização global intensificou a poluição orgânica e inorgânica dos solos e das águas. Referindo-se especificamente à poluição aquática, uma das principais responsáveis é a indústria têxtil. O crescimento da demanda por produtos têxteis e, conseqüentemente o crescimento do despejo de suas águas residuais tornou essa indústria uma das principais fontes da poluição severa no mundo (KHOUNI et.al, 2011).

Seus efluentes são de alto potencial poluidor contendo corantes, pigmentos, surfactantes, óleos e ácidos graxos, metais, sulfatos e cloretos (SHEHZADI, 2014). Estes efluentes são caracterizados por possuírem: alta demanda química de oxigênio (DQO), alto carbono orgânico total (COT), alta demanda biológica de oxigênio (DBO), alto sólidos suspensos totais (SST), alto sólidos dissolvidos totais, pH extremo (muito ácido ou muito alcalino) e cor (KABRA, 2013). Todas estas características tornam o tratamento dos efluentes destas indústrias de vital importância para a qualidade das águas e sobrevivência da vida aquática.

Os processos nas indústrias têxteis se dividem principalmente em duas partes: secos e úmidos. Os processos secos são principalmente manufatura, tecelagem e corte e costura. Já os processos úmidos se dividem em preparação, coloração e finalização. Segundo Laschuk e Rutschilling (2014), os processos são complexos e seguem uma cadeia produtiva de maneira que o elemento final de um processo seja o começo do próximo, por exemplo, o algodão colhido é processado e se torna matéria prima para o processo de fiação, que são tecidos e depois tramados e assim por diante. Pode-se observar o processo esquematizado na Figura 2.

Figura 2- Cadeia Produtiva Têxtil.



Fonte: (LASCHUK E RUTHSCHILLING, 2014).

Carvalho (2016) afirma que os produtos têxteis se caracterizam como bens de primeira necessidade e, por essa razão, são criados com custo acessível à grande parte da população e em grande volume, o que faz com que seus impactos ambientais sejam igualmente volumosos.

3.4 CORANTES

Um colorante (*colorant* em inglês), segundo o “*Free English Dictionary*” trata-se de uma substância capaz de modificar a matriz de um material, podem ser corantes, tintas ou pigmentos. As cores, historicamente tiveram um impacto social antropológico, psicológico, estético e econômico, o que pode ser provado pelas descobertas da história nas cavernas da Europa, nas pinturas rupestres, na China e Egito antigo (ZOLLINGER, 2003).

A princípio, os corantes utilizados eram extraídos de fontes naturais como de pedras, árvores e folhas. O primeiro corante sintético foi produzido em 1856 por Perkin, à partir de então, muitos outros corantes foram produzidos, expandindo o seu uso, popularizando e fazendo possível a escolha de um corante, pigmento ou tinta de qualquer cor desejada modificando o processo de produção de acordo com a forma da molécula desejada (ZOLLINGER, 2003).

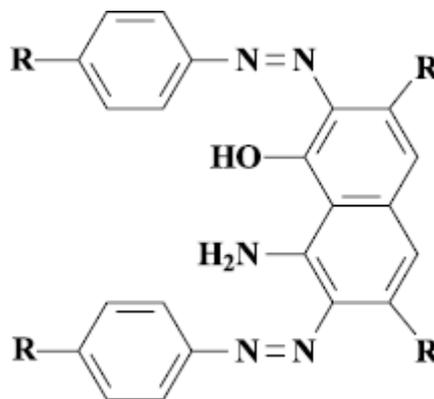
Zollinger (2003), em seu livro “Química das cores”, evidencia a necessidade de diferenciar dois termos que em geral são utilizados indiscriminadamente: *pigmentos* e *corantes*. A característica que difere os pigmentos dos outros corantes é a insolubilidade no meio em que ele está disperso, enquanto os corantes possuem afinidade com o meio, sendo totalmente ou parcialmente solúveis. O autor ainda classifica os corantes em orgânicos e inorgânicos, e em naturais e sintéticos. Malik (2003) comenta que, devido ao seu amplo uso, os corantes sintéticos têm maior relevância graças à sua ampla utilização nas indústrias têxteis, de papel, de plástico, de borrachas, de cosméticos, de alimentos e farmacêuticas em comparação com a variedade natural. Isso acontece devido às suas características: facilidade de uso, custo de síntese, estabilidade e variedade de cores.

Para evidenciar o crescimento dos corantes sintéticos, Gong, et al. (2005) afirma que hoje, há mais de 10.000 corantes sintéticos disponíveis comercialmente. Seshadri e Bishop (1994) abordam as características químicas dos corantes de origem sintética, e esclarece o porquê destes terem uso superior ao emprego dos corantes naturais e é justamente por possuírem maior estabilidade, entretanto também possuem maior dificuldade para biodegradar devido às suas estruturas moleculares complexas, o que torna seu tratamento mais difícil.

3.4.1 Estrutura do corante

A molécula do corante é uma estrutura complexa, porém para entendimento pode se dividi-la em duas partes, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra. Existem vários grupos cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes, porém, o grupo mais representativo e largamente utilizado pertence à família dos azocorantes, que se caracterizam por apresentarem uma ou mais ligações $-N=N$ aos sistemas aromáticos, como se pode verificar na Figura 3 (KUNZ *et al.*, 2002).

Figura 3 - Estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azo corante.



Fonte: KUNZ *et al.* (2002).

A outra parte da molécula do corante, ligada ao grupo cromóforo, é responsável pela fixação do corante à fibra. Guaratini e Zanoni (2000) classificam os corantes de acordo com sua faixa de fixação, sendo eles ácidos, diretos, básicos de enxofre e reativos, sendo os reativos os mais utilizados na escala mundial. Zollinger (2003) comenta que alguns corantes podem ser utilizados para diferentes substratos, enquanto outros são convenientes para apenas um substrato. Guaratini e Zanoni (2000) exemplificam essa preferência de um ou outro corante por um substrato específico: alguns se ligam ao tecido por interações iônicas (lã, seda e poliamidas), interações de Van der Waals (lã, poliéster com corantes com alta afinidade por celulose), interações de hidrogênio (lã, seda e fibras sintéticas como o acetato de celulose), interações covalentes (tipicamente fibra de algodão). O *Colour Index* utiliza desta lógica para agrupar os corantes, Zollinger (2003) ainda afirma que este é o compêndio mais completo sobre

corantes.

Dessa forma para cada tipo diferente de corante têxtil há uma principal aplicação em fibras têxteis como se pode ver com mais detalhes abaixo:

Tabela 1- Tipos de Corantes e Aplicação

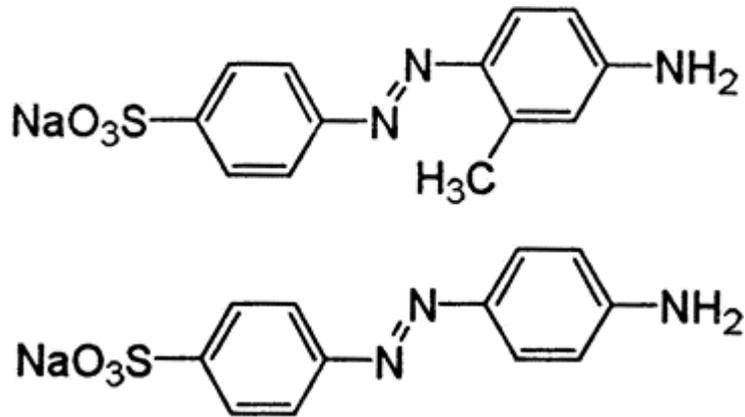
Tipo	Aplicação
Ácidos	Couro, Nylon, Lã
Básicos	Acrílicos
Diretos	Algodão, Couro, Poliéster
Dispersos	Poliéster, Nylon
Reativos	Algodão, Seda, Lã, Couro
Sulfurosos	Algodão
À Cuba	Algodão
Pré-metalizados	Couro

Fonte. Colour Index.

3.4.2 Corante Laranja Direto 34 ou Laranja Solimax TGL 182%

O corante a ser utilizado é o *Direct Orange 34*, doado para fins de pesquisa pela empresa AGS química. Este é o nome estrutural, porém para revenda aos clientes e de forma mais usual utiliza-se o nome Laranja Solimax TGL 182%. Segundo o *Colour Index*, este corante possui a estrutura representada na Figura 3. Segundo o *Colour Index* sua cor se define como laranja avermelhado luminoso. O corante é solúvel em água e produz uma solução marrom avermelhada, em etanol é levemente solúvel e a solução formada é de coloração amarelo brilhante. No ácido sulfúrico concentrado é azul escuro e amarelo dourado se a solução for diluída. Em solução aquosa concentrada de ácido clorídrico precipita e forma uma solução amarela oliva. Pode ser utilizado em algodão, seda, madeira, também pode ser usada para couro e cobertura em papel. O sal formado quando em contato com metal pode ser utilizado como pigmento orgânico.

Figura 4 - Corante Laranja Direto 34



Fonte: Colour Index.

Estes efluentes possuem, além de seu aspecto visual facilmente detectável, 1ppm já o torna visível na água e possui toxicidade para o ecossistema aquático. Devido à sua coloração, prejudica a penetração de raios solares, impedindo o processo de fotossíntese das algas. (BALDISSARELLI, 2006).

3.5 BIOSSORÇÃO

Maurya (2005) define biossorção como o sequestro de espécies orgânicas e inorgânicas incluindo metais, corantes e odor, utilizando-se de biomassa. Esta biomassa pode ser composta de bactérias, fungos, algas, lodo de resíduos industriais, resíduos ou subprodutos da indústria de fermentação. Maurya (2005) ainda acrescenta que este processo pode ser comparado com a adsorção, no qual o adsorvente se trata de um material biológico e o mecanismo de remoção é chamado geralmente de sorção. Pietrobelli (2012) afirma que o método, em geral, não é definido somente por um único mecanismo e estes se diferem de acordo com a origem da biomassa, espécie utilizada e o procedimento aplicado. Pode-se descrever os principais mecanismos que a biossorção pode vir a ocorrer, são eles:

“(1) complexação (formação de um complexo a partir da associação de duas espécies); (2) coordenação (ligação de um átomo central de um complexo com outros átomos por ligação covalente); (3) quelatação (complexos formados por um composto orgânico unido ao metal por pelo menos dois sítios); (4) troca iônica (intercâmbio de íons formando espécies moleculares); (5) adsorção (através da superfície do tecido orgânico); (6) precipitação inorgânica (alteração no meio aquoso levando à precipitação” (PIETROBELLI, 2012).

A biossorção, comparada às outras tecnologias existentes como precipitação, troca iônica, osmose reversa, proporciona ótimos resultados a um custo relativamente baixo. Honório (2013) “um biossorvente de baixo custo é aquele que se apresenta em grande quantidade na natureza, necessita-se de poucos procedimentos ou é um subproduto industrial”. Também existem outras vantagens além do custo e da efetividade, como regeneração do corante a um custo relativamente baixo e disponibilidade de diversos tipos de biomassa.

A capacidade de biossorção, entretanto, depende de vários fatores como o tipo de biomassa utilizado, tipos de sorbatos, presença de outros íons que podem competir, método de preparo da biomassa, assim como uma série de fatores físico-químicos como temperatura, pH, concentração iônica (MAURYA, 2005). Almeida (2015) também afirma que o estudo de biossorventes vai além da viabilidade econômica, inclui a análise da capacidade máxima de sorção, cinéticas de sorção, tempo de contato, tamanho das partículas, bem como pH da solução, concentração da solução entre outros.

Almeida (2015) evidencia o pH como uma das variáveis de maior influência na biossorção e na solubilidade de corantes específicos; pois pode afetar a estrutura química do corante e a superfície do sólido. Honório (2013), explica que o tamanho das partículas do adsorvente refere-se à área de contato, relacionando-se com a cinética de adsorção e conseqüentemente com a eficiência da biossorção. Já a cinética de adsorção e o tempo de equilíbrio são utilizados para visualizar características da reação.

3.6 BIOMASSA

Salvia hispânica, da família Lamiaceae, popularmente denominada como chia. Antiga planta herbácea, nativa do sul do México e norte da Guatemala, serviu de base alimentar para os povos que habitaram o sudoeste da América no período pré-colombiano. A chia pode crescer até 2 metros de altura e possui um rendimento médio de 250 g de sementes por pé, sendo a melhor época de produção entre outubro e novembro, onde há chuvas espaçadas e calor (hemisfério sul). Possui uma semente de tamanho oval, de aproximadamente 2mm de comprimento de cores variadas entre o acastanhado e preto, também tem branca (a variedade branca é denominada *Salba*). Atualmente a chia é cultivada comercialmente no

México, Bolívia, Argentina, Equador e Guatemala (COATES; AYERZA, 1996).

Figura 5 -Sementes de Chia.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com Coelho e Salas-Melados (2014) a composição química e teor de vitaminas de sementes de chia (*Salvia hispânica L.*) em base seca, se tem as seguintes proporções, como demonstrado na tabela abaixo:

Tabela 2 Componentes e proporções da chia

Composição química	Proporção
Lipídios	33,9 g.100g ⁻¹
Proteínas	20,2 g.100g ⁻¹
Cinzas	2,33 g.100g ⁻¹
Fibra dietética	43,1 g.100g ⁻¹
Niacina	82,50 µg.100g ⁻¹
Riboflavina	2,13 µg. 100g ⁻¹
Tiamina	14,42 µg. 100g ⁻¹
Vitamina A	43,0 µg. 100g ⁻¹

Fonte: Puig e Haros (2011); b Bushway et al. (1981).

O forte da industrialização da semente de chia ocorre na Austrália, e está sendo difundida também em parte da Europa.

No Brasil a produção e processamento de chia está iniciando. A empresa H. Larroca Carbonar faz a extração de óleo de chia como produto primário por prensagem a frio. O farelo que sobra da prensagem se caracteriza como torta de chia

e se torna resíduo industrial.

3.6.1 Torta de chia

Como resultado do processo de prensagem a frio obtêm-se o óleo da chia (com alto valor comercial agregado) que segue até o envase e a torta de chia, resíduo que sobra após a extração do óleo.

Figura 6 - Torta de Chia armazenada após processamento



Fonte: Autoria Própria.

Conforme estudos de Capitani et al. (2012) os resíduos sólidos de extração em Soxhlet com hexano e através de prensagem mecânica possui alta atividade de oxidantes, estes ainda deixam resquícios de ácidos graxos essenciais, além de possuir propriedades funcionais e de formação de emulsões estáveis.

Quando este resíduo tem condições de ser tratado e passa a respeitar níveis aceitáveis, principalmente de acidez devido o óleo que estava presente em grande volume na semente, este se torna um subproduto e passa a ser interessante para indústria de alimentos que pode utilizá-la como opção para desenvolver massas de pães, geleias, emulsões, produtos a serem ingeridos, e também destinada a ração animal (CAPITANI et al. 2012).

No caso do presente trabalho, o resíduo de chia obtido após a prensagem sem qualquer tipo de tratamento posterior, além da secagem para tirar umidade, foi utilizado como biossorvente para testes com corantes em solução aquosa.

O potencial de biossorção da chia se dá pelo fato da sua capacidade de adsorção em seus sítios ativos. Após a extração do óleo o grão é exposto e fica suscetível a adsorção de moléculas, assim acontece as interações que fornecem a mesma a característica de sequestrante de materiais desejável para oferecer ao

tratamento de água uma condição esperada para posterior despejo em corpos receptores. O tratamento de água convencional não oferece esse poder de remoção visto não abranger pequenos tamanhos de partículas como é possível com a adsorção física ou química (como exemplo do carvão ativado)

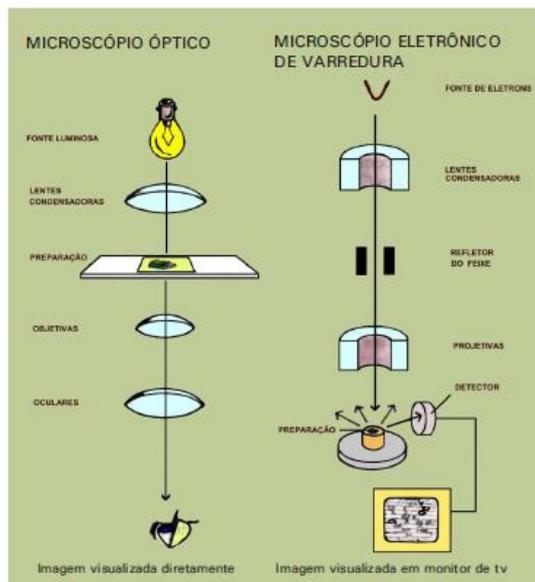
3.7 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSORVENTE

Equipamentos de detecção foram utilizados para fazer a caracterização de estruturas, a utilização deles auxilia na melhor interpretação da composição química, física e biológica da partícula. Para caracterização da torta da chia foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) e a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

3.7.1 Microscópio eletrônico de varredura

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) é proveniente de um aprimoramento do microscópio óptico, o qual possibilitou sanar problemas relacionados a baixa resolução. Ele é baseado no comportamento de difração dos elétrons (NRIAGU, 1998).

Figura 7- Esquema comparativo entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: (CASTRO, 2002).

Os aparelhos modernos, do ano de 2007, permitem aumentos de 300000 vezes ou mais. Fornece informações sobre a morfologia de elementos químicos de uma

amostra sólida, mesmo que sua superfície seja rugosa. É um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para observação e caracterização microestrutural de objetos sólidos, capazes de uma resolução de até 1nm. Outra característica importante é a aparência tridimensional da imagem (MACHADO et. al 2007).

Segundo Machado et. Al (2007), a maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio hidrogênio. Os elementos com baixo peso atômico são sujeitos a erros, devido às suas pequenas bandas de absorção, portanto são geralmente determinados por estequiometria. O detector de raios-X e o MEV são instrumentos que se baseiam no mesmo princípio para obter resultados distintos. Através da análise de picos obtidos no espectro pode-se inferir quais os elementos presentes na amostra.

3.7.2 Técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Quanto ao espectro infravermelho de uma molécula pode ser considerado a sua “digital”, por ser uma propriedade física única e característica. Assim, pode ser utilizada para identificar seus compostos comparando-as com o espectro de outro composto já conhecido e referenciado. Caso a referência da molécula não exista no banco de dados, é possível identificar compostos por suas características como ligações duplas, aromáticas, grupos funcionais específicos – que produzem absorções características no espectro (COATES, 2006).

Smith (2011) define espectroscopia de infravermelho como o estudo da interação da luz infravermelha com a matéria. Um espectro, segundo o mesmo autor, é um gráfico da intensidade de luz medida – em absorbância, por exemplo - versus uma propriedade da luz, como o seu comprimento de onda ou a sua frequência. Este é utilizado para qualificar e quantificar compostos da amostra a ser analisada. Dentre as vantagens desta técnica, se destaca o fato de ser praticamente universal, rico em informações, sensível, fácil e rápido de ser aplicado e, além de tudo, o custo com equipamento é relativamente baixo (SMITH 2011). Por outro lado, existem compostos que não podem ser identificados - já que a espectroscopia se baseia na existência de bandas para que os elétrons excitados possam se deslocar – átomos individuais, como gases nobres, íons monoatômicos não estão ligados a nada, portanto não possuem banda eletrônicas e portanto, não possuem espectro de absorção. Outro grupo de compostos que não possuem espectro de absorção são as moléculas

diatômicas homo nucleares (por exemplo, oxigênio gasoso, nitrogênio); graças à sua simetria. A segunda desvantagem desse método são misturas, devido à sua complexidade inerente e conseqüente dificuldade em identificar os picos referentes à cada composto.

3.8 Modelos cinéticos

A cinética de adsorção é importante para avaliar o comportamento da variação da taxa de adsorção entre o biossorvente e o corante ao longo do processo (HONORIO,2013).

O ajuste dos modelos cinéticos aos resultados experimentais permite estudar a influência de diferentes fatores na cinética de biossorção, na constante cinética, na quantidade adsorvida e na velocidade inicial de biossorção.

Com pesquisas na literatura pode-se encontrar alguns modelos cinéticos. Serão levantados e estudados 4 modelos especificamente (CRAESMEYER, 2013).

Os dados de concentração fornecem condições para o cálculo do q , parâmetro que aparece em todos os modelos. Segue a fórmula do q :

$$q = \frac{V(C_0 - C_t)}{m_s} \quad (1)$$

Onde:

q (mg/g) é a quantidade de corante adsorvida pela torta de chia;

C_0 e C_t as concentrações da solução estoque e concentração final do corante em solução (mg/L);

V o volume de solução (L) e m_s a massa do resíduo industrial utilizado para realizar a remoção (g).

3.8.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo de Lagergren ou Pseudo-Primeira Ordem refere-se à capacidade de adsorção do sólido. Lagergren (1898) considerou que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de

saturação e ao número de sítios ativos do adsorvente.

A Equação 2 descreve o modelo na forma linear de Pseudo-Primeira Ordem descrito por Lagergren:

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t \quad (2)$$

Onde:

q_{eq} é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio ($mg \cdot g^{-1}$);

q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido ($mg \cdot g^{-1}$); no tempo t (min^{-1});

K_1 é a constante de velocidade de adsorção do modelo cinético Pseudo-Primeira Ordem (min^{-1}).

Os valores da constante de velocidade K_1 e a quantidade de poluente adsorvido no equilíbrio q_{eq} podem ser obtidos com a inclinação e intersecção da reta do gráfico $\log(q_{eq} - q_t)$ versus t , respectivamente. (CRAESMEYER, 2013).

Essa foi a primeira equação cinética a ser formulada para descrever a adsorção em sistemas líquido-sólido por Lagergren (1898), baseada na capacidade de carga do sólido.

3.8.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo pseudo-segunda descrito por de Ho e McKay (1998) considera a capacidade de adsorção do resíduo utilizado. Craesmeier (2013) comenta o seguinte sobre a equação de pseudo-segunda ordem: “descrever a quimissorção envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato”.

Almeida (2015 apud Pietrobelli 2012) faz um apontamento sobre quimissorção:

“Na quimissorção ou adsorção química são formadas ligações químicas entre as moléculas de adsorvato e adsorvente, esse tipo de adsorção é irreversível e exotérmico e mais lento do que a adsorção física (fisissorção), que é a adsorção decorrente das forças intermoleculares de atração entre as moléculas do adsorvato e do adsorvente, nesse

processo de adsorção física, não há formação nem quebra de ligações químicas. A adsorção física é considerada reversível e também exotérmica.” (ALMEIDA 2015 apud PIETROBELLI, 2012).

A Equação 3 descreve o modelo na forma linear de Pseudo-Segunda Ordem:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (3)$$

Onde:

q_{eq} é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio ($mg \cdot g^{-1}$);

q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido ($mg \cdot g^{-1}$); no tempo t (min^{-1});

K_2 é a constante de velocidade de adsorção do modelo cinético Pseudo-Segunda Ordem (min^{-1}).

Ao contrário do modelo cinético de primeira-ordem, não existe a necessidade do conhecimento de alguns parâmetros prévios para uma avaliação e este modelo prevê o comportamento sobre o período completo de adsorção (CRAESMEYER, 2013).

3.8.3 Modelo cinético de Elovich

O modelo de Elovich é válido especialmente para sistemas onde a superfície do adsorvente é heterogênea, este modelo assume também que há ocorrência de quimiossorção nos processos de adsorção (CRAESMEYER, 2013).

A Equação 4 que descreve este modelo é descrita por:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (4)$$

Onde:

q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido ($mg \cdot g^{-1}$); no tempo t (min^{-1});

α é a taxa de adsorção inicial ($mg \cdot g^{-1} min^{-1}$);

β é a relação entre o grau de cobertura da superfície e a energia de ativação ($g \cdot mg^{-1}$).

As constantes deste modelo cinético α e β podem ser determinadas a partir de um gráfico.

3.8.4 Modelo cinético de difusão intrapartícula descrito por Weber e Morris (1963)

A velocidade da adsorção é controlada pela etapa lenta da reação, etapa limitante, normalmente a etapa onde atua o mecanismo de Difusão Intrapartícula será a etapa limitante (CRAESMEYER, 2013).

A Equação 5 que descreve este modelo é descrita por:

$$q_t = K_i t^{0,5} + C \quad (5)$$

Onde:

q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido ($mg \cdot g^{-1}$); no tempo t (min^{-1});

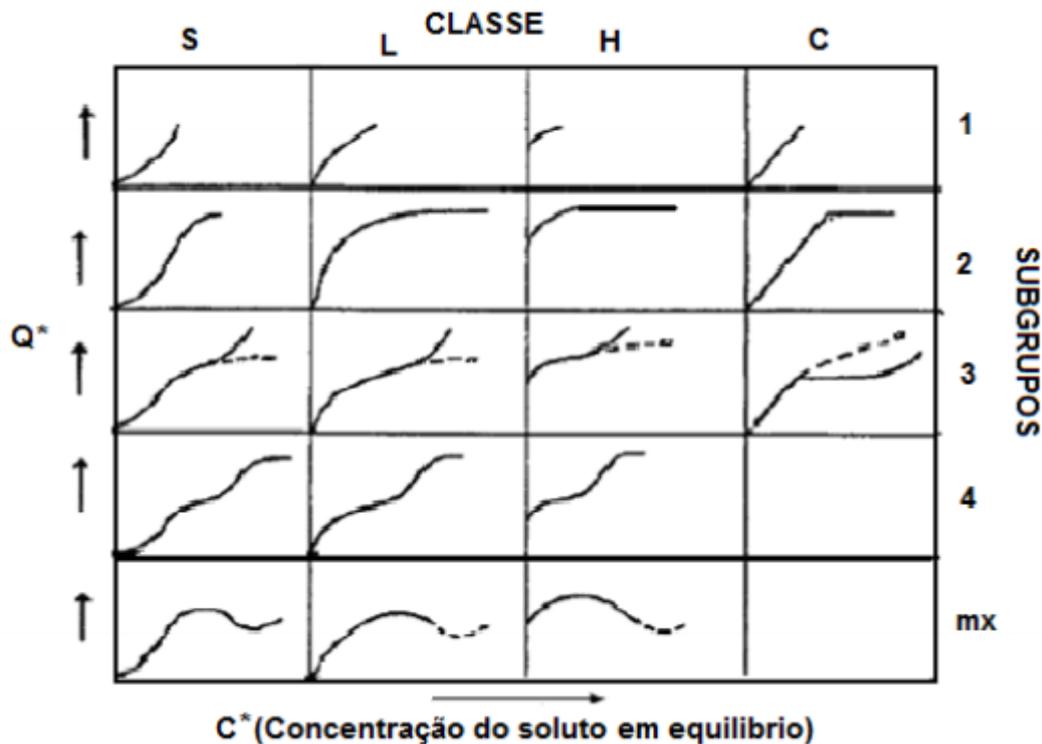
K_i é a constante de difusão intrapartícula ($mg \cdot g^{-1}min^{-1}$).

3.9. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Sobre equilíbrio de adsorção, Pietrobelli (2012) define como a capacidade do adsorvente em remover uma unidade de massa do adsorvato. É usado para determinar a distribuição de concentração de soluto que ocorre entre a fase fluida e o adsorvente, em solução aquosa, no qual as isotermas de adsorção, apresentam em termos quantitativos a capacidade de remoção teórica que o adsorvente tem sob o adsorvato (ALLEONI et al., 1998).

Oscik (1982) apresentou um sistema para classificação de isotermas. Ele pode perceber disparidades entre o comportamento de isotermas de solutos orgânicos, assim classificou em 4 classes conforme a natureza inicial da curva e os desvios ao longo delas. Elas também são designadas quanto favoráveis e desfavoráveis de acordo com a sua curvatura. Curvatura descendente é dita como favorável e curvatura ascendente como desfavorável.

Figura 8- Isotermas de Adsorção.



Fonte: Representação de Isotermas de Adsorção, Oscik (1982)

De acordo com a imagem acima organizaram as principais classes de isotermas conforme afirma Oscik, 1982:

1.S e L – Isotermas de Langmuir

1.1 Isoterma do tipo S

Aparecem quando são atendidas 3 situações:

- A molécula do soluto é mono funcional (razoavelmente hidrofóbicas);
- Existe uma moderada interação causando empacotamento vertical das moléculas na superfície do sólido;
- Há competição das moléculas do solvente ou de outras moléculas adsorvidas pelos sítios do adsorvente.

1.2. Isotermas do tipo L

Se apresentam nas seguintes condições:

- As moléculas são adsorvidas em camadas, isto é, a adsorção ocorre

horizontalmente;

- Há uma competição da superfície do solvente.

1.3. Isotermas do tipo H - Alta afinidade

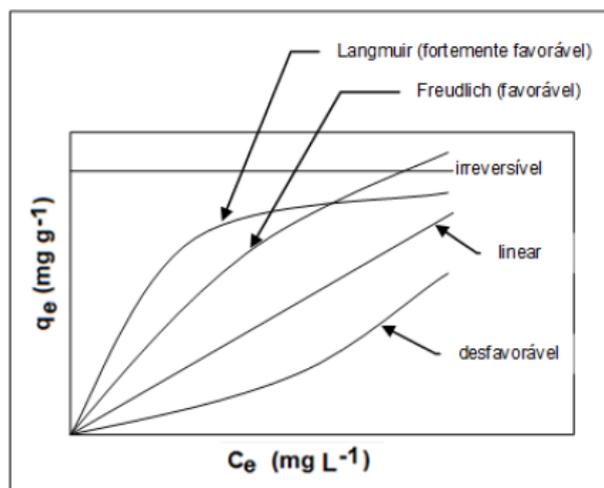
As isotermas do tipo H é uma particularidade do caso L. Atende a situação que o soluto apresenta alta afinidade e é completamente adsorvido pelo sólido. O início da curva de adsorção é paralelo ao gráfico sobre o eixo x no ponto 0.

1.4. Isotermas do tipo C - Constante de partição

Caracterizado por uma partição entre o soluto e o adsorvente. O soluto apresenta maior afinidade pelo adsorvente que o solvente. Verifica-se com maior ocorrência a isoterma L₂ nas situações que se apresenta soluções diluídas.

Na imagem abaixo uma imagem que apresenta as principais isotermas utilizadas.

Figura 9 Isotermas de Adsorção 2



Fonte: Oliveira (2013 apud McCABE et. al 2001, p. 21).

Foram desenvolvidos diferentes modelos de equilíbrio de forma a descrever os fenômenos que ocorrem na interface sólido/líquido, no processo de adsorção. Os modelos mais usados para representar o equilíbrio nos processos de sorção são as isotermas de Langmuir (1916) e Freundlich (1906), estas representam formas convexas de isotermas favoráveis à biossorção (BARROS, 2003). Para estes dois modelos, o valor da concentração de equilíbrio de cada partícula de poluente no adsorvente é dado pela Equação 1.

3.9.1 ISOTERMA DE LAGMUIR

O modelo de Langmuir assume que a superfície do adsorvente consiste em sítios livres onde ocorre a adsorção das moléculas, sem que haja interações entre elas já adsorvidas.

A Equação 6 que descreve este modelo é descrita por:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Na sua forma linearizada pode ser representada pela Equação 7:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (7)$$

Em que,

C_e é a concentração de equilíbrio do corante na solução ($mg \cdot L^{-1}$);

K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir;

q_{max} é a quantidade máxima de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente, ($mg \cdot g^{-1}$);

q_e quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ($mg \cdot g^{-1}$);

Este modelo assume que o calor de adsorção é constante e foi desenvolvido para descrever a afinidade soluto-solvente, assumindo a idealidade do processo adsorção em monocomponente, baseando-se nos seguintes pressupostos (BARROS, 2003):

- Cada sítio ativo da superfície só pode acomodar uma espécie adsorvida.
- As moléculas adsorvidas estão ligadas à superfície em locais fixos, isto é, não têm mobilidade.

A adsorção é energeticamente idêntica em todos os sítios da superfície, independente da presença ou ausência de espécies adsorvidas na sua vizinhança, isto é, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

3.9.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH

A isoterma de Freundlich considera a existência de uma estrutura com adsorção em multicamadas em superfícies heterogêneas, e não prevê a saturação da superfície baseada no processo de adsorção. Assim, o modelo permite a existência de uma cobertura superficial infinita. Ela corresponde a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes, sendo particularmente aplicada a líquidos (BARROS, 2003).

Esse modelo linearizado pode ser representado matematicamente pela equação abaixo:

$$\log(q_e) = \log(K) + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

Em que:

C_e é a concentração de equilíbrio do corante na solução ($mg \cdot L^{-1}$);

K_F é a constante de equilíbrio de Freudilich;

q_e quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ($mg \cdot g^{-1}$);

3.10 TESTE TERMODINÂMICO

O estudo realizado em diferentes temperaturas permite a determinação de parâmetros termodinâmicos associados ao processo de biossorção. Estes parâmetros servem para avaliar as características finais do sistema.

No estudo termodinâmico, as grandezas investigadas são: entalpia de adsorção (ΔH°_{ads}), energia livre de Gibbs (ΔG°_{ads}) e entropia de adsorção (ΔS°_{ads}). A determinação destes parâmetros permite avaliar se o processo de adsorção é espontâneo, se é endotérmico ou exotérmico e a afinidade do adsorvente pelo adsorvato. Permite também verificar se a adsorção representa um processo favorável do ponto de vista termodinâmico (ALVES,2013). Dessa forma, tem-se o equacionamento abaixo:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (9)$$

Sendo que:

ΔG^0 : energia livre de Gibbs

ΔH^0 : entalpia;

ΔS^0 : entropia;

T : temperatura do meio(K)

A variação da energia livre de Gibbs do processo de adsorção pode ser relacionada com a constante de equilíbrio k_d , como apresentado na Equação (10).

$$\Delta G^0 = -R T \ln k_d \quad (10)$$

Onde:

ΔG^0 : energia livre de Gibbs (J mol⁻¹);

R : constante dos gases ideais (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹);

T : temperatura absoluta do meio (K);

k_d : constante de equilíbrio dada pela Equação (11), onde q_{eq} é a concentração de poluente removido no equilíbrio e C_{eq} a concentração de poluente restante na solução líquida.

$$k_d = \frac{q_{eq}}{C_{eq}} \quad (11)$$

E pela equação de Van't Hoff representada pela Equação (12) é possível determinar a relação entre a constante de equilíbrio e a entropia e entalpia.

$$\ln k_d = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (12)$$

Os três parâmetros termodinâmicos de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs possibilitam o entendimento termodinâmico do processo de bioadsorção.

4. METODOLOGIA

Métodos Aplicados para obtenção de Resultados

4.1 PREPARO DO BIOSORVENTE

A torta de chia utilizada nos experimentos foi cedida pela Empresa H. Larocca Carbonar, empresa localizada na cidade de Castro, Paraná. Esta biomassa foi seca em estufa com circulação e renovação de ar (a utilizada foi SL 102 – SOLAB) a temperatura de 30 °C, por 24 horas.

Em seguida essa biomassa foi peneirada com auxílio de um agitador magnético (Bertel – AAKER) por 3 intervalos (60-150), (28-48), (20-28) mesh que forneceu medidas de diâmetro de partícula pequena, média e grande, respectivamente 0,176 mm, 0,442 mm e 0,711 mm. Dessa forma as amostras foram armazenadas em recipientes separados para posterior utilização.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIORRECORRENTE

Para tal caracterização foram utilizados equipamentos de detecção, como o microscópio eletrônico de varredura (MEV) e a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

As amostras foram preparadas para a leitura pelo técnico responsável e as leituras realizadas acompanhado de um técnico especializado em ambos os equipamentos. Segundo Castro (2006), a amostra deve ser uma parte representativa do todo e deve possuir tamanho ideal para que possa ser analisada em boa resolução. Portanto, foram escolhidas amostras do mesmo universo utilizado para os testes de remoção de Corante Laranja Solimax TGL 182% em solução aquosa. No caso do MEV, colocou-se a amostra no equipamento, escolhendo com cuidado a quantidade e qualidade da amostra; esta não pode ser muito grande para que a resolução seja boa e nem pequena demais de maneira que não se torne representativa do todo. Fixou-se esta amostra no local próprio para a leitura, e regulou-se a distância do feixe de elétrons da amostra, a posição do coletor e a inclinação dele. No caso do FTIR, como se trata de uma amostra sólida, ela é de preferência diluída em água para ser colocada em uma placa de vidro que vai no interior do equipamento pelo qual se passa os dois feixes de luz.

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura modelo Tescan, Vega 3 LMU, equipado com detector com sistema de energia dispersiva (EDS) (Oxford, AZTec Energy X-Act). Foram analisadas amostras de chia que passou pelos exatos mesmos processos que a chia utilizada nos testes de remoção de corante em solução aquosa e amostras da chia após o teste de remoção (pH 2), para poder analisar a interação chia-corante. As análises foram assim feitas com o MEV e com o EDS. É

imprescindível o cuidado com o ambiente inerte no interior do equipamento (onde se localiza a amostra) para que os gases do ar não comprometam o resultado da análise. Foi utilizado nitrogênio gasoso para refrigerar a amostra durante o procedimento.

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. O equipamento utilizado é do fabricante Bruker, modelo Vertex 70v. Os dados da análise: foram feitos 128 scans – diminui o ruído e proporciona melhor resolução. O seu intervalo de medida do comprimento de onda do infravermelho (intervalo espectral) é 4000-400cm⁻¹, pois utiliza KBr. A amostra por ser sólida, foi diluída em água para ser afixada no porta amostras. Esse processo foi realizado pelo técnico responsável pelo equipamento.

4.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES

As soluções sintéticas foram preparadas pela solubilização do corante Laranja Solimax TGL 182% em água deionizada. Manteve-se as soluções preparadas em vidro âmbar, envolto por papel alumínio, isso evita que a solução inicial chamada também de estoque, se degrade pela ação de luminosidade, alterando assim sua concentração e cause possível interferência nos resultados posteriores.

Primeiramente se utilizou-se o espectrofotômetro UV-Vis Femto 800 XI modo varredura e assim obteve-se o comprimento de onda no qual o corante tem a máxima expressividade, ou seja, obteve-se o pico onde ocorre a maior absorção de luz que a solução é capaz de atingir. No espectrofotômetro UV-Vis deve-se utilizar uma faixa de trabalho que abranja de 380 a 700 nanômetros (nm), pois é a faixa do espectro da luz visível, visto se estar trabalhando com substâncias coloríficas.

O parâmetro fornecido pelo espectrofotômetro é a absorbância. Esta é uma medida indireta que fornece o valor de concentração da amostra. Para conversão de absorbância em concentração é necessária uma curva de calibração.

Para determinar a curva de calibração do corante, utilizou-se de soluções com concentrações conhecidas entre 0,5 e 75 mg/L (0,5 mg/L; 1mg/L; 5mg/L; 10mg/L; 20mg/L; 30mg/L; 40mg/L; 50mg/L; 60mg/L; 75mg/L), e posteriormente foi feito suas respectivas leituras no espectrofotômetro UV -Vis. Plotando um gráfico concentração versus absorbância e fazendo o ajuste linear obteve-se uma

equação de reta, que corresponde a relação de absorvância e concentração, com um determinado coeficiente de correlação dado por R^2 , sendo valor igual a 1 a idealidade e assim quanto mais próximo desse valor se garante a linearidade dos dados. Essa curva deve ser confiável, pois pode interferir em todos os resultados de concentração.

4.4 TESTES PRELIMINARES

Os testes preliminares consistem em uma seleção de parâmetros que foram definidos e refinados para assim se chegar as condições ótimas para implantar no processo de biossorção. Foram realizados testes de influência do pH na banda de absorção do corante, influência de pH na remoção, tamanho de partícula, rotação e temperatura.

Exceto para o teste de influência de banda de absorção, todas as outras amostras que foram elaboradas se constituem da adição de 0,125 gramas (g) de torta de chia, pesados em balança analítica e 25 mL de solução estoque do corante Laranja Solimax TGL 182%, ambos transferidos para Erlenmeyers de 50 mL. Estas foram levadas ao Banho Metabólico Dubnoff SL157 para proporcionar interação da solução com o sólido e foram deixadas em contato por um tempo a ser determinado. Ao serem retiradas do Banho Metabólico as amostras foram centrifugadas por 2min a uma rotação de 14000rpm (será utilizado centrífuga disponível que se encontra no laboratório), e posteriormente foram feitas as leituras de absorvância no espectrofotômetro UV-Vis. Com os dados de absorvância, foram encontrados os valores de concentração para cada amostra. Os testes foram realizados em triplicata para garantir a confiabilidade dos dados.

Após se obter a leitura dos experimentos no espectrofotômetro UV-Vis Femto 800XI nas melhores condições de operação do processo, utilizou-se a equação obtida pela curva de calibração para se obter dados de concentração. Estes dados serão úteis para cálculo do q , parâmetro utilizado para cálculo e constatação do modelo cinético utilizado. Segue a fórmula do q :

$$q = \frac{V(C_0 - C_t)}{m_s} \quad (1)$$

Onde, q (mg/g) é a quantidade de corante adsorvida pela torta de chia, C_0 e C_t as concentrações iniciais e finais do corante em solução (mg/L), V o volume

de solução (L) e m_s a massa do resíduo biológico utilizado para realizar a remoção (g).

4.4.1 O Efeito do pH na banda de adsorção do corante

Para constatar o efeito do pH na banda de adsorção, foram testados os diferentes pHs, de 1 a 14.

Para isto foram preparadas soluções com pH ajustados de 1 a 14, com auxílio do pHmêtro disponível no laboratório, nesse momento foram utilizadas soluções tampão de pH 4 e pH 7 para regular o pHmêtro.

Como só se quer testar a relação do corante com o pH não foi inserido a massa de chia nessa amostra, apenas deixou-se as amostras de pH em repouso, ao abrigo da luz por 24 horas. Após esse período foi realizado a centrifugação e feito a leitura no espectrofotômetro UV-Vis. Dessa forma, pode-se observar a influência do pH sobre a banda de absorção do corante analisado a partir da comparação entre os valores de absorbância obtidos para cada amostra em leituras no comprimento de onda fixado.

4.4.2 Interferência do pH na remoção

Para testar a influência do pH na remoção do corante alaranjado, foram testados os diferentes pHs, de 1 a 14.

Para isto, foram preparadas soluções com pH ajustados de 1 a 14, com auxílio do pHmêtro, nesse momento foi utilizado soluções tampão de pH 4 e pH 7 para regular o pHmêtro. Para cada valor de pH foi realizado triplicata. As amostras foram deixadas por 24 horas no banho metabólito, sobre agitação de 150 rpm, para que fosse promovida a interação líquido-sólido. Após retirada, foi realizado a centrifugação e feito a leitura no espectrofotômetro UV-Vis. Com auxílio da curva de calibração encontrou-se os valores de concentração.

O pH que apresentou a menor concentração final é o que promoveu maior porcentagem de remoção e este foi o fixado. Esse é o primeiro teste que foi realizado, por influenciar a relação do pH com a estrutura do corante e do biossorvente e assim foi mantido para fazer todos os testes seguintes.

4.4.3 Velocidade de agitação

Para constatar qual a melhor velocidade de agitação e como esse parâmetro pode interferir no processo, foram testadas diferentes intensidades de rotação (0, 100 e 150 rpm) por 24 horas, a temperatura de +/- 30 °C, no Banho Metabólico Dubnoff SL157. Essa temperatura foi escolhida por ser muito próximo a temperatura ambiente.

O agitador utilizado para realização dos testes tem movimento longitudinal. Esse movimento reflete como a agitação foi promovida, assim foram utilizadas 3 rotações que estão representados por uma baixa, média e alta rotação, dessa forma foi observado o comportamento do resíduo com as rotações empregadas.

O procedimento empregado foi o mesmo descrito no tópico testes preliminares. Após o preparo das amostras, colocou-se no banho metabólito, realizou a retirada após tempo determinado e foi centrifugado, e logo em seguida realizou-se a leitura no espectrofotômetro UV-Vis, anotou-se os valores de absorvância e colocado os respectivos valores de concentração.

4.4.4 Granulometria

Para constatar como o tamanho da partícula interfere no experimento foram testados diferentes tipos de diâmetros médio de partícula.

Para este teste foram utilizadas as porções de torta de chia que foram previamente peneiradas (conjunto Bertel) e armazenadas. O procedimento empregado foi o mesmo descrito no tópico testes preliminares. Após preparo das amostras, foi colocado no banho metabólito por 24 horas a 150 rpm, fez-se a retirada após tempo determinado e foi centrifugado, logo em seguida realizou-se a leitura no espectrofotômetro UV-Vis, anotou-se valores de absorvância e colocado os respectivos valores de concentração.

4.4.5 Temperatura

Para testar o efeito da temperatura é necessário que este seja combinado com a agitação e tempo de contato.

Foi realizado testes na bancada, em diferentes dias com temperatura ambiente variadas e com um tempo determinado. Com esse mesmo tempo foi

feito testes no banho metabólito com temperatura a $\pm 30^\circ \text{C}$. Também foram realizados testes na bancada com agitação inicial considerando temperatura ambiente do dia, com diferentes tempos.

Ou seja, foi trabalhado as variáveis conjuntamente, de forma que se possa chegar na tríade temperatura, agitação e tempo que envolva menor custos de operação, porém sempre avaliando e buscando um resultado coerente.

Para sanar qualquer tipo de dúvida, também foram feitos testes conjuntos de tempo e agitação, visto o banho metabólito dar essa possibilidade de testar as duas variáveis combinadas e analisar como elas se correlacionam.

O procedimento empregado foi o mesmo descrito no tópico testes preliminares. Após preparo da amostra, como se quer avaliar condições de temperatura e agitação observou-se a necessidade de alterar ou não esses parâmetros, retirou-se após tempo determinado e centrifugado, logo em seguida realizou-se a leitura no espectrofotômetro UV-Vis, anotou-se os valores de absorvância e colocado os respectivos valores de concentração.

4.5 TESTE CINÉTICO

Após definida as melhores condições de operação, as amostras foram utilizadas para entre o corante e a torta de chia para reação atingir o equilíbrio.

Sobre o tempo, o teste de temperatura forneceu um bom direcionamento sobre qual melhor faixa determinar qual momento ocorre o equilíbrio da reação, ou seja, o tempo de contato necessário de trabalho. A partir dessa constatação estabeleceu-se uma faixa e esta foi lentamente (em minutos) de forma que se pudesse traçar um gráfico fidedigno dos valores que estavam sendo colhidos. O procedimento empregado foi o mesmo descrito no tópico testes preliminares. Após a preparação da amostra, as amostras foram colocadas no banho metabólito, foi feito a retirada em tempos pré-determinados e centrifugadas, logo em seguida realizou-se a leitura no espectrofotômetro UV-Vis, anotou-se valores de absorvância e colocado os respectivos valores de concentração.

4.5.1 Modelos cinéticos de adsorção

Ao final do ensaio cinético, submeteu-se os dados aos modelos cinéticos de adsorção. Com base na literatura, foi feito uso de 4 modelos: pseudo primeira-

ordem proposto por Lagergren, modelo de pseudo segunda-ordem por Ho & McKay, modelo intrapartícula descrito por Weber e Morris e modelo de Elovich.

O objetivo foi calcular q , que é um parâmetro que quantifica a capacidade de corante adsorvido pela torta de chia. Para cada método se obtém um gráfico com seus respectivos eixos x e y, proveniente da equação que lhe dá origem. O gráfico deve ter um ajuste linear gerando uma equação de reta, conjuntamente será fornecido um R^2 , que é o coeficiente de correlação. Este é um parâmetro que informa o quanto o modelo utilizado se adequa linearmente aos dados obtidos. Quanto mais próximo de 1, o modelo será mais próximo do ideal. Entre os modelos elencados o que mais se aproximou de 1 é o que teve maior correlação com os dados obtidos e assim chegou-se à constatação do modelo cinético envolvido no processo.

4.6 TESTE DE EQUILÍBRIO

O intuito é determinar a capacidade de remoção de corante pela torta de chia. Para isto submeteu-se amostras de diferentes concentrações, com o tempo de equilíbrio já pré-estabelecido.

Para este teste foram preparadas 9 soluções com diferentes concentrações, variando entre 12,5 e 1000 mg de corante por litro. Em cada Erlenmeyer foi adicionado 25 mL de umas das 9 soluções preparadas, separadamente, a 0,125 g da torta de chia. Colocou-se nas melhores condições de pH, granulometria, velocidade de agitação. Após tempo determinado foi centrifugado e logo em seguida fez-se a leitura no espectrofotômetro. Anotou-se os valores de absorvância e colocado os respectivos valores de concentração

4.6.1 Isotermas de adsorção

Ao final do ensaio de equilíbrio, submeteu-se as Isotermas de adsorção aos dados colhidos. Estas isotermas são modelos matemáticos que proporcionam a adsorção teórica, assim é uma forma de avaliar o possível comportamento de adsorção que ocorre no processo real.

4.7 Testes termodinâmicos

O principal objetivo do estudo termodinâmico é determinar e

espontaneidade do processo. Por meio de parâmetros é possível avaliar liberação ou não de energia do sistema (para caracterizar o sistema como endotérmico ou exotérmico), e a desordem dele.

A solução sintética foi preparada pela solubilização do corante Laranja Solimax TGL 182% em água deionizada, na proporção de 50 mg de corante por litro de água. Para determinação dos parâmetros termodinâmicos foi feito o tratamento dos dados experimentais obtidos no teste cinético para as temperaturas 30, 40 e 50°C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

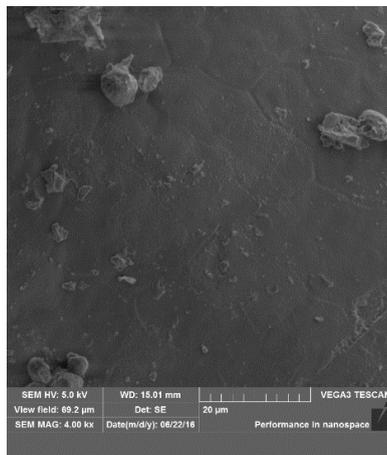
Resultados obtidos através de aplicação dos métodos propostos.

5.1 CARACTERIZAÇÃO

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersa por raio X

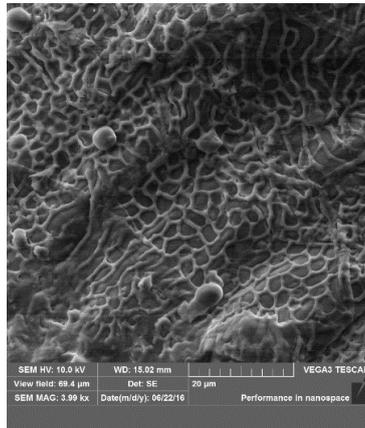
A análise com MEV nos permite perceber a morfologia do biossorvente antes e depois da interação com o Corante Laranja Solimax TGL 182%.

Figura 10 - Micrografia de microscopia de varredura eletrônica, para torta de chia antes da biossorção do Corante Laranja Solimax TGL 182%. Ampliação 2000 vezes



Fonte: Autoria própria

Figura 11 - Micrografia de microscopia de varredura eletrônica, para torta de chia depois da biossorção do Corante Laranja Solimax TGL 182%. Ampliação 2000 vezes



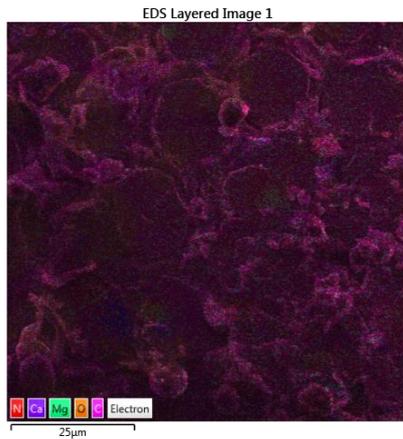
Fonte: Autoria própria

A biossorção pode ocorrer por diversos meios, entre eles devido à presença de grupos funcionais que interagem com o corante.

Pode-se perceber a superfície de contato da chia em forma de grãos, na Figura 10, e foi nos interstícios destes grãos que o corante se depositou, como pode-se perceber na Figura 11. A preferência do corante por se fixar na área intersticial pode ser devido ao pH ácido utilizado para aumentar a fixação (pH 2). Ainda assim, são necessárias outras análises para possuir uma caracterização fiel da chia e da sua interação com o corante.

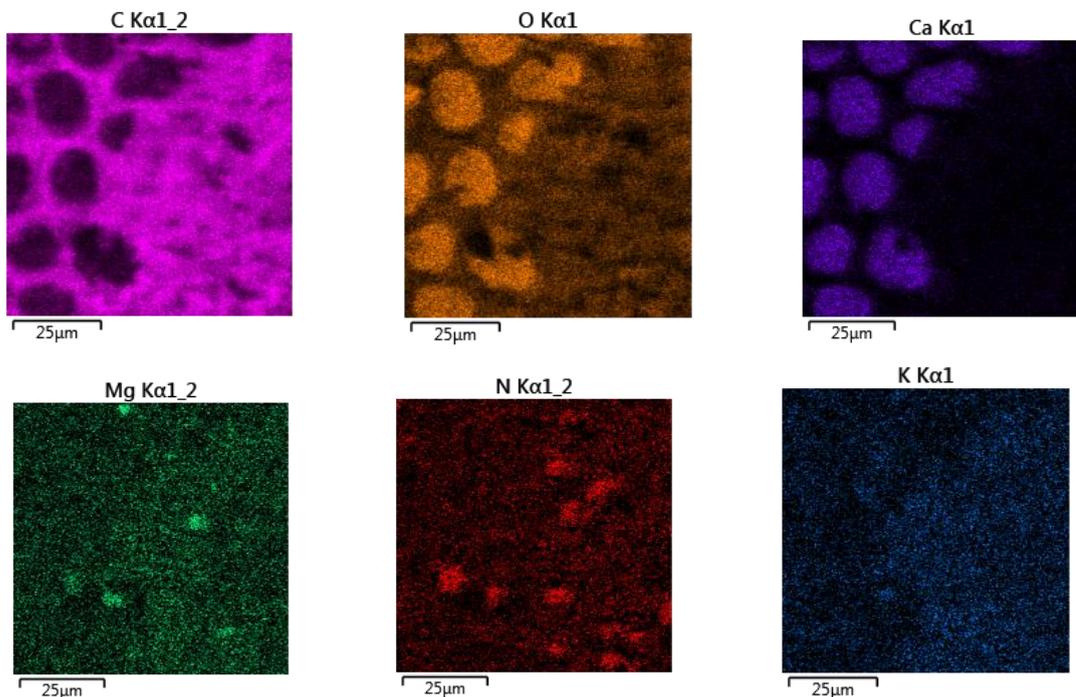
Espectroscopia de energia dispersiva (EDS): Esta técnica pode auxiliar na avaliação dos elementos que compõe a amostra de chia antes da interação com o corante, assim como os elementos presentes na amostra depois desta interação (incluindo todo o processo escolhido para otimizar esta interação – escolha de pH, granulometria etc.). Pode-se observar na Figura 12 os elementos presentes na chia sem corante, indicados pelo equipamento: presença de carbono, oxigênio, cálcio, nitrogênio, magnésio nitrogênio e potássio.

Figura 12 - Microscopia obtida pelo equipamento EDS da amostra de chia sem corante.



Fonte: Autoria própria

Figura 13- Microscopia obtida por EDS para a chia antes da interação com o corante, para cada um dos elementos: carbono, oxigênio, cálcio, magnésio, nitrogênio e potássio

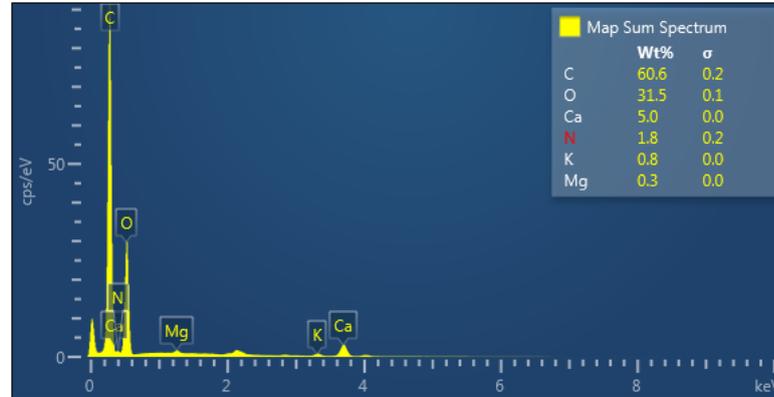


Fonte: Autoria própria

Como já esperado, a presença de carbono e oxigênio é bem evidente. Já os outros elementos como cálcio, magnésio, nitrogênio e potássio não eram tão óbvios, mas esperados por conter na literatura sobre a semente de chia. Através do gráfico na Figura 14, pode-se confirmar com mais exatidão os picos referentes

aos dados elementos.

Figura 14 - Espectro dos elementos na amostra de chia sem corante por EDS

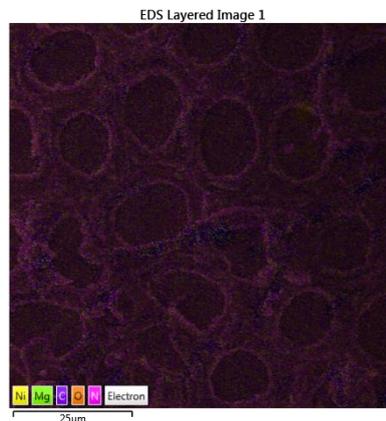


Fonte: Autoria própria

Como observado na Figura 14, carbono e oxigênio se observam em maior quantidade, em aproximadamente 92% do material da amostra. Pode-se observar também cálcio, potássio e magnésio. Já o nitrogênio está em vermelho por não estar presente em quantidade suficiente para que possa ter certeza (pois pode-se confundir com a absorção pelo nitrogênio utilizado na elaboração do procedimento – mesmo tomando-se todos os cuidados na leitura com o ambiente preenchido com gases inertes).

Observa-se, então, nas figuras a seguir, as análises das espectroscopias obtidas por EDS da amostra de chia com Corante Laranja Solimax TGL 182%.

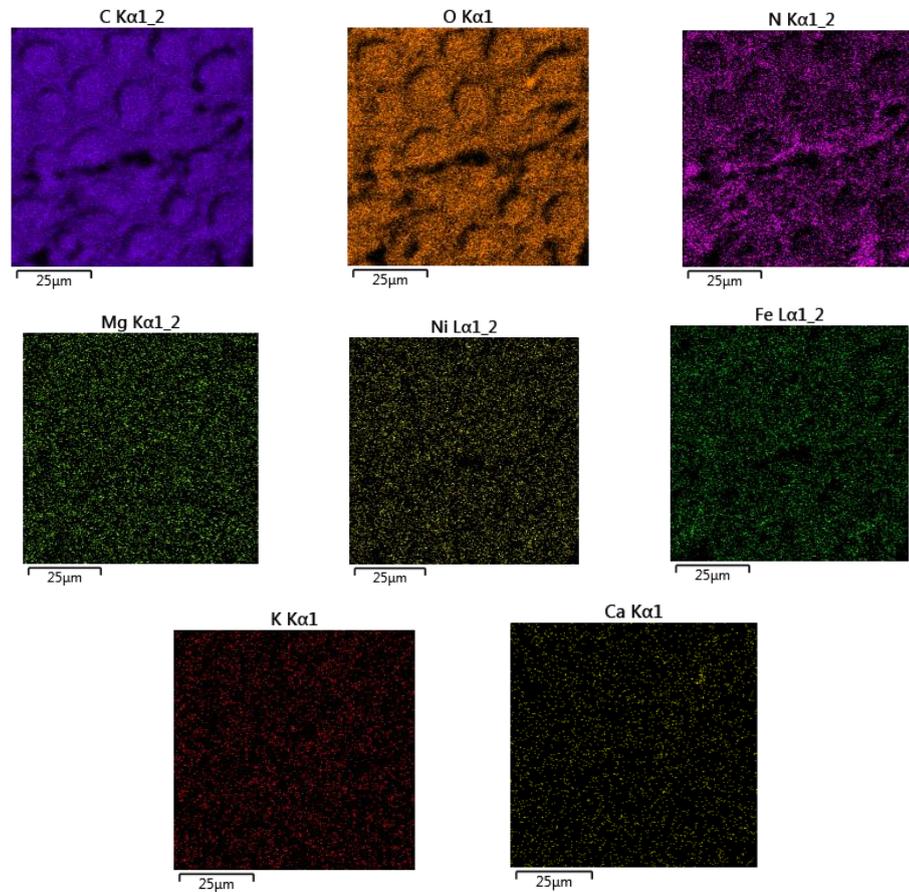
Figura 15 - Microscopia obtida pelo equipamento EDS da amostra de chia com corante



Fonte: Autoria própria

Nota-se nesta imagem, o aumento da área intersticial, mostrando, mais uma vez, que esta região está alterada e, muito provavelmente, que o corante se fixa nesta região.

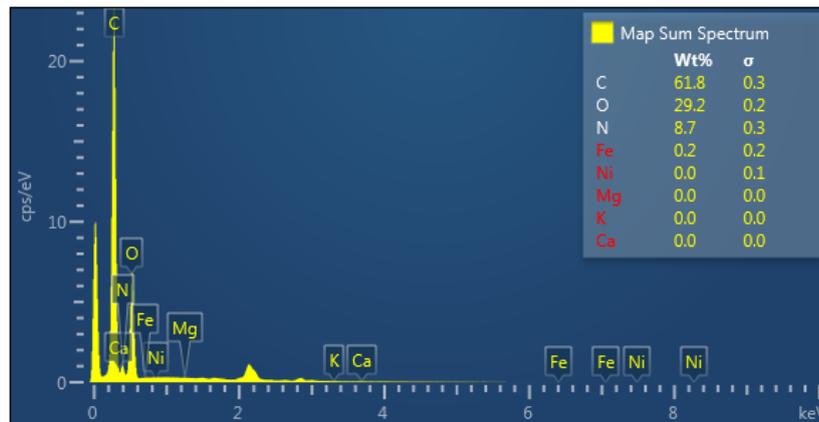
Figura 16 - Imagens obtidas por microscopia de EDS na amostra de chia com corante.



Fonte: Autoria própria

Desta vez pode-se observar alguns outros elementos, como é o caso do níquel e do ferro, de maneira que se pode inferir que ambos os elementos estão presentes no corante e não na chia. É interessante notar também, a densidade dos elementos localizados dentro ou fora dos grãos. O carbono se localiza preferencialmente nos interstícios dos grãos enquanto o oxigênio é o contrário.

Figura 17 - Espectro dos elementos na amostra de chia com corante por EDS.



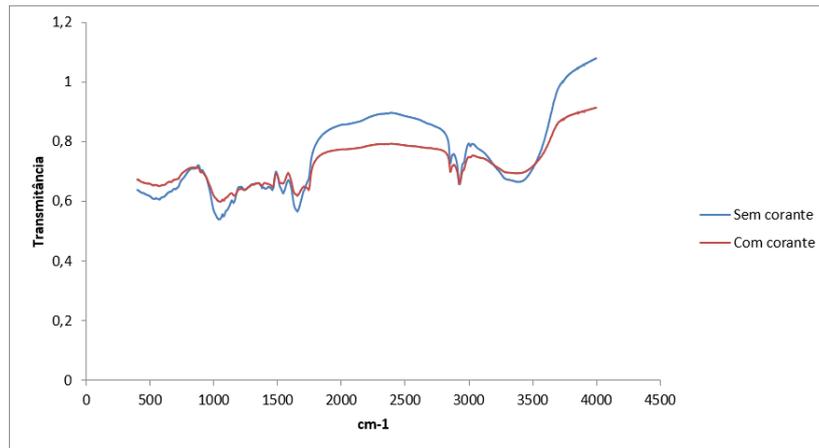
Fonte: Autoria própria

Já neste caso, mesmo que exista um sinal que se assemelhe aos emitidos pelo ferro, níquel, magnésio, potássio e cálcio, estes são tão sutis que não podem ser dados como presentes com certeza. Como o equipamento se baseia na absorção de quantas de energia produzidos pela excitação de elétrons distantes do átomo central, estes podem ser confundidos com a energia de elementos que possuem massa atômica parecida. Por esta razão, não se pode afirmar com precisão a presença destes elementos na amostra de chia com corante.

5.1.3 FTIR

Identificar os grupos funcionais presentes na estrutura do bioissorvente e do bioissorvato é um passo relevante para compreender melhor como se processa a interação entre estes grupos. Por este motivo, foi realizado o teste FTIR, utilizando-se por base o livro Espectroscopia, Introdução a Espectroscopia (p30, 31). Segue abaixo, Figura 18, o espectro gerado pela amostra utilizada.

Figura 18 - Espectro dos elementos na amostra de chia com e sem Corante Laranja Solimax TGL 182%.



Fonte: Autoria Própria

O primeiro passo a ser analisado é a presença de carbonila, segundo a tabela do livro, proporciona uma forte absorção na região de $1820-1660\text{ cm}^{-1}$. Tal pico é observado em 1658 cm^{-1} na chia com e sem corante o que indica a presença da carbonila. Em 3340 cm^{-1} encontra-se outro pico, que, segundo o mesmo autor corresponde a presença de amidas - por ser uma banda média e não uma banda larga (se fosse larga, teria de considerar a presença de ácidos. Em 1056 cm^{-1} há um pico pequeno, que pode indicar a presença de ésteres. Um pico em 1645 indica a presença de ligações duplas e/ou anéis aromáticos.

5.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Fazendo soluções de diferentes concentrações conhecidas (0,5 mg/L; 1mg/L; 5mg/L; 10mg/L; 20mg/L; 30mg/L; 40mg/L; 50mg/L; 60mg/L; 75mg/L), obteve-se leituras no espectrofotômetro. Os dados forneceram um gráfico de reta que corresponde a relação de absorbância versus concentração, com uma correlação de 0,9996, o que é um valor muito próximo de 1, garantindo a confiabilidade dos dados. Assim a equação do gráfico de 1° grau utilizada para se obter o valor de concentração indiretamente a partir dos dados de absorbância, será $y = 0,031x + 0,0007$

5.2.1. Efeito do pH na remoção

A determinação das melhores condições, partiu do teste de pH. Foi mantido a solução de 75 mg/L em agitação por 24 horas a 100 rpm. Ao ser retirado

da agitação passou-se pela centrifuga, depois foi lido no espectrofotômetro UV – Vis e obtido os valores de absorbância, método aplicado na realização de cada amostra. Utilizando como referência trabalhos similares anteriores, percebeu-se que havia uma tendência de a remoção ser melhor para pHs ácidos. Comprovou-se isso realizando testes iniciais para pHs mais elevados. Confirmado que a remoção realmente era melhor para pHs abaixo de 6, realizou-se as seguintes leituras, como se vê na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados do teste do pH

Análise	pH	Concentração média (ppm)	% Remoção
1	1	17,23	76,09
2	2	4,85	93,77
3	3	8,3	89,65
4	4	9,01	88,76
5	5	11,26	85,95

Pela tabela 4 observa-se que o maior percentual de remoção do corante ocorreu para pH 2, obtendo 93,8 % de remoção do corante. A percentagem de remoção decresce com o aumento de pH.

Com os dados de varredura foi possível obter uma curva para cada pH. O comprimento de onda obtido para todos os pH testados foi de 400nm. Observou-se que não houve deslocamento de banda, ou seja, o corante Laranja Solimax TGL 182 % absorve a luz visível apenas no comprimento de onda 400nm.

5.2.3 Resultado da granulometria

Para o teste de Granulometria utilizou-se o agitador de peneiras para análises granulométricas eletromagnética (BERTEL) e assim testou-se diferentes intervalos de diâmetros médios de partículas para verificar a influência deste parâmetro no processo. Com a solução de 50 mg/L, foi deixado em agitação por 24 horas a 150 rpm. Ao ser retirado da agitação passou pela centrifuga, depois foi lido no espectrofotômetro UV –Vis e obtido os valores de absorbância, método

aplicado na realização de cada amostra. A partir dos valores de absorvância, foram obtidos os valores de concentração de cada amostra através da curva de calibração.

Tabela 4 - Resultado dos Testes de Granulometria

Análise	Granulometria	Concentração média (ppm)	% Remoção
1	20-28(0,711 mm)	16,76	64,42
2	28-48(0,442mm)	8,91	81,07
3	60-150(0,176mm)	6,62	85,92
4	Mistura lote 1	7,71	83,60
5	Mistura lote 2	9,75	79,29

Pelos dados obtidos e apresentados na Tabela 4, pode-se constatar que no teste de granulometria, a análise que forneceu a melhor porcentagem de remoção foi o intervalo de diâmetro (60-150), como esperado, pois, quanto menor a partícula, maior a superfície de contato. Porém ao observar todas as análises se percebe que as misturas alcançaram valores de porcentagens de remoção bem próximas do valor obtido pelo intervalo 3 (60-150). Esta comparação comprova que não é necessário a utilização de peneiras, pelo fato de se estar adicionando uma operação unitária no processo que não trará um retorno significativo, assim não se justifica gasto de energia e tempo dispendido com essa operação.

Entre os lotes nota-se que existe diferença de porcentagem remoção, isso é decorrente do tempo de armazenamento, das condições de armazenamento para cada lote que é obtido após o processamento, assim optou-se por utilizar sempre alíquotas de um mesmo lote para que este tipo de erro seja propagado para todas as amostras e não influencie negativamente nos resultados.

5.2.4 Resultado da temperatura – tempo e velocidade de agitação

O teste de tempo, velocidade de agitação e temperatura foram obtidos concomitantemente. No banho metabólito/shaker, a temperatura de 30 °C, testes foram realizados sem agitação, com agitação de 100rpm, e 150 rpm. Após 5 min, foi feito a retirada da amostra e posterior leitura no espectrofotômetro. Apenas pela visualização das condições dos frascos pode-se perceber que sem agitação o

corante possui dificuldade em entrar em contato com as partículas da torta de chia e a 150 rpm, pela torta de chia seca ser um farelo muito leve, ele facilmente se dispersa nas paredes do Erlenmeyer. Assim a agitação de 100 rpm ter apresentado o melhor aspecto visual, visto o que de fato foi concluído pelas leituras, conforme Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados do teste de Agitação

Análise	Agitação	Concentração média (ppm)	% Remoção
1	0	3,75	91,62
2	100 rpm	1,75	96,08
3	150 rpm	3,52	92,33

A agitação de 100 rpm é a ideal, visto que promove a interação das partículas e evita perda de chia nas paredes do vidro.

Quanto ao tempo, foram avaliados tempos de 5 minutos e 24 horas, associado as variáveis temperatura e agitação para se definir a melhor combinação. Obtêm-se os melhores resultados abaixo:

Tabela 6 - Resultados do teste de Temperatura

Análise	Temperatura	Tempo	Concentração média (ppm)	% Remoção
1	Bancada (10°C no dia)	24 h	1,52	96,56
2	Bancada (18 °C no dia)	5min	5,69	87,84
3	100 rpm (T 30 °C)	5 min	1,75	96,08
4	100 rpm (T 30 °C)	24 horas	4,82	89,92

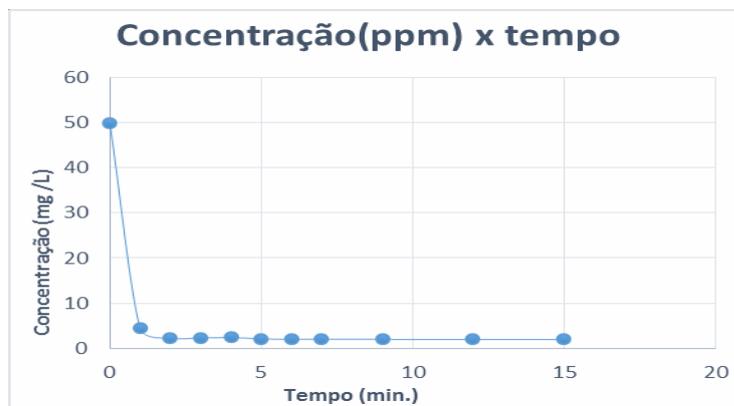
Analisando os dados da Tabela 7 é possível perceber que se justifica usar o shaker a 30 °C com agitação de 100 rpm por 5 minutos para a padronização do processo, garantindo uma temperatura controlada, independente da temperatura ambiente, com agitação de 100 rpm, proporcionando homogeneidade no experimento e dando mais confiabilidade ao processo. Apesar de se obter a mesma porcentagem de remoção para os experimentos de bancada a 24 horas e

100rpm/5min, opta-se por utilizar para testes posteriores 100 rpm/5min, optou-se por utilizar menores tempos para realização dos testes e possibilitar a padronização dos mesmos.

5.3 RESULTADOS DOS TESTES CINÉTICOS

De forma a determinar o tempo de equilíbrio para o processo de biossorção do corante laranja Solimax TGL 182% pela torta de chia. O experimento foi realizado com os seguintes parâmetros: pH 2, velocidade de rotação no shaker 120 rpm e variando o tempo de contato. Em seguida, a absorbância das amostras foi lida em UV-Vis e, posteriormente, transformada em concentração. Os dados obtidos podem ser observados na Figura 19. Como pode-se observar, o tempo de equilíbrio desta reação foi de aproximadamente 6 minutos.

Figura 19 Comportamento cinético do processo (experimentos a 30 °C, 100 rpm e pH 2).



Aplicação de Modelo de Cinética de adsorção. Para o estudo do comportamento cinético, buscou-se modelos disponíveis na literatura. Dentre estes foram selecionados os seguintes: modelo pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, modelo de Elovich e modelo Intra – partícula, os quais foram ajustados aos dados experimentais. O modelo de Lagergren ou pseudo-primeira ordem refere-se à capacidade de adsorção do sólido. O modelo de Ho e McKay pseudo-segunda ordem considera a capacidade de adsorção do resíduo utilizado. O modelo de Elovich é válido especialmente para sistemas onde a superfície do adsorvente é heterogênea, processo chamado de quimiossorção. O modelo intra

-partícula a transferência de massa do soluto pode ser descrito pela transferência de massa externa ou difusão intra - partícula ou os dois processos.

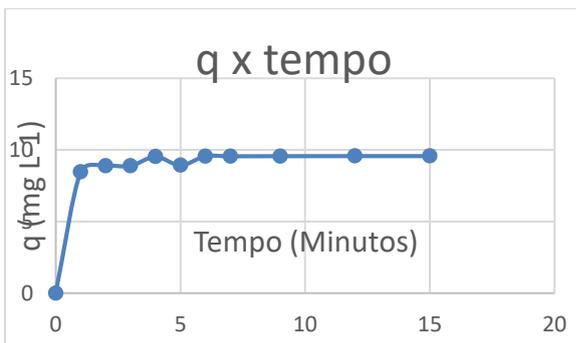
Tabela 6 Dados das Equações dos modelos Cinéticos

Tempo(min)	q_{medio}	Pseudo Primeira Ordem	Pseudo Segunda Ordem	Elovich		Weber e Morris
		Log ($q_{eq} - q$)	t / qt	ln (t)	qt	q (médio)
0	0	0,980809453	-	-	-	0
1	8,4645161	0,042664412	0,11814024	0	8,464516129	8,464516129
2	8,8935484	-0,171215408	0,22488212	0,693147	8,893548387	8,893548387
3	8,8967742	-0,173298359	0,33720087	1,098612	8,896774194	8,896774194
4	9,5354839	-1,491361694	0,41958042	1,386294	9,490322581	9,490322581
5	8,9354839	-0,199105622	0,55956679	1,609438	8,935483871	8,935483871
6	9,5677419	-	0,62710722	1,791759	9,567741935	9,567741935
7	9,5677419	-	0,73162508	1,94591	9,567741935	9,567741935
9	9,5741935	-	0,94002695	2,197225	9,574193548	9,574193548
12	9,5806452	-	1,25252525	2,484907	9,580645161	9,580645161
15	9,5806452	-	1,56565657	2,70805	9,580645161	9,580645161

5.3.1 Modelos cinéticos

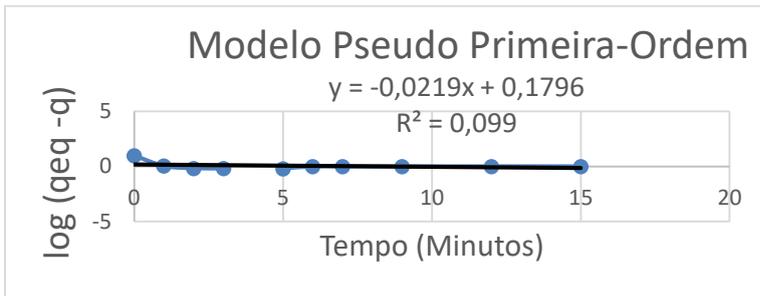
Para cada valor de concentração obtêm-se um q pela equação 1, fazendo a média obtêm-se um q_{medio} das triplicatas, este será utilizado para cálculo dos modelos cinéticos. A Figura 20 apresenta um gráfico que correlaciona o q por tempo. O ajuste dos modelos aos dados experimentais permitiu a obtenção dos gráficos apresentados nas Figuras 21, 22, 23 e 24 para os modelos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Elovich e intra-partícula respectivamente.

Figura 20 - Gráfico correlação $q \times T$



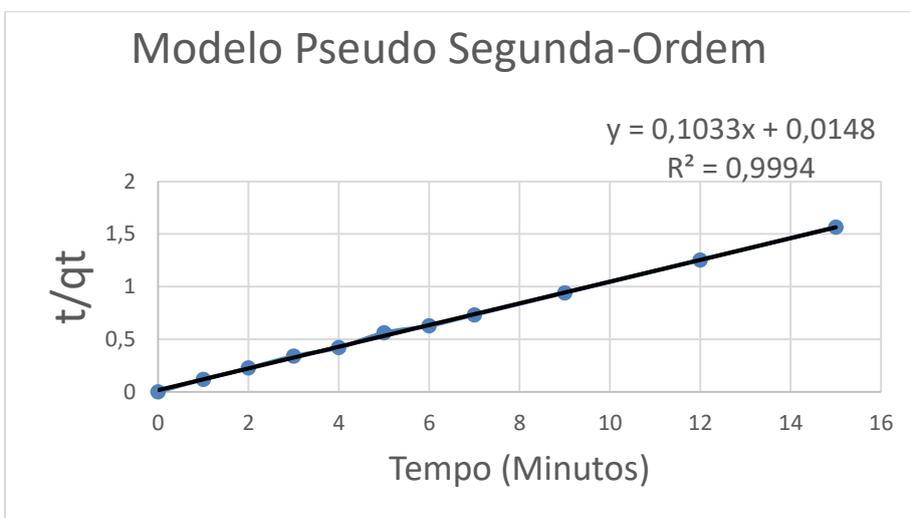
Fonte: Autoria Própria

Figura 21- Modelo cinético Pseudo Primeira ordem ajustado aos dados experimentais



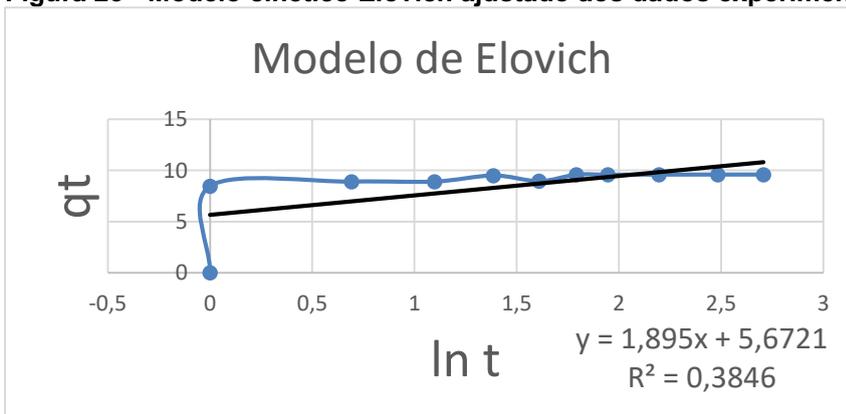
Fonte: Autoria Própria

Figura 22 - Modelo cinético Pseudo Segunda ordem ajustado aos dados experimentais



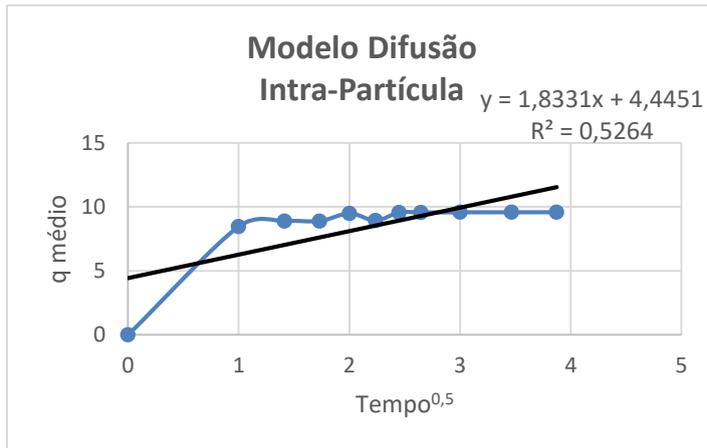
Fonte: Autoria Própria

Figura 23 - Modelo cinético Elovich ajustado aos dados experimentais



Fonte: Autoria Própria

Figura 24 - Modelo cinético Intra-Partícula ajustado aos dados experimentais



Fonte: Autoria Própria

Ajustou-se os modelos cinéticos de adsorção citados aos dados obtidos experimentalmente e assim obteve-se os coeficientes de correlação (R^2) e os parâmetros de cada modelo, que podem ser visualizados na Tabela 9.

Tabela 7- Coeficientes de correlação e parâmetros de adsorção para os modelos cinéticos

Modelo Cinético	Coefficiente de Correlação (R^2)	Equação da Retas
Pseudo-primeira ordem: $\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t$	0,099	$y = -0,0219x + 0,1796$ $K_1=0,05$ $q_{eq}=1,51$
Pseudo-segunda ordem: $\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t$	0,9994	$y = 0,1033x + 0,0148$ $K_2=0,72$ $q_{eq}=9,68$
Elovich: $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	0,3846	$y = 1,895x + 5,6721$ $\alpha=37,8$ $\beta=0,5277$
Intra-partícula $q_t = k_i t^{0,5} + C$	0,2545	$y = 0,3047x + 6,6407$ $k_i=0,3047$ $C=6,6407$

O coeficiente de correlação é o parâmetro que mostra o quanto os pontos se ajustam a curva/reta ideal, no qual o valor 1 é do ajuste ideal. Os pontos experimentais obtiveram quase 1 para o modelo de pseudo-segunda ordem, ou seja, sobreposição quase perfeita dos dados em relação a esse modelo assim o modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor representa o experimento.

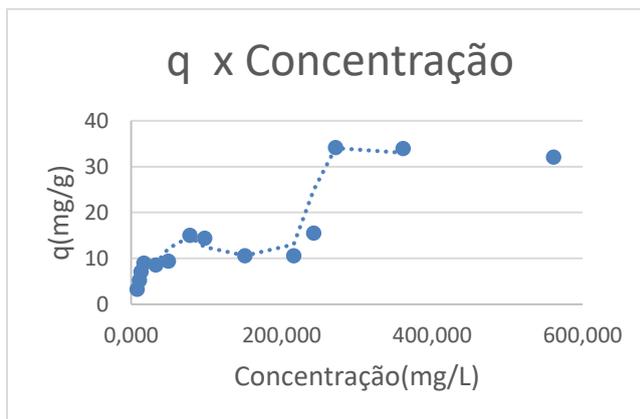
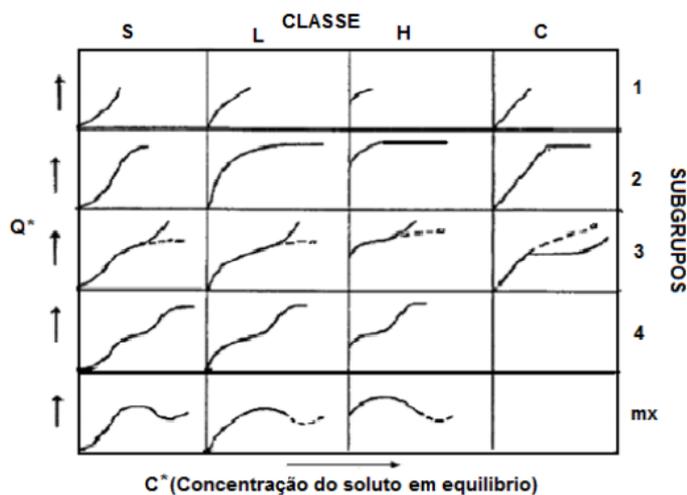
5.4 RESULTADOS DOS TESTES DE EQUILÍBRIO

5.4.1 Resultado isotermas

Utilizou de várias soluções de diferentes concentrações – valor médio entre as triplicatas utilizadas (5,6 mg/L; 8,8 mg/L; 10 mg/L; 12 mg/L; 16 mg/L; 32 mg/L; 49 mg/L; 77 mg/L; 97 mg/L; 151 mg/L; 215 mg/L; 242 mg/L; 271 mg/L; 361 mg/L; 561 mg/L) e aplicando-se informações dos melhores parâmetros de operação obteve-se a curva que representa a isoterma de adsorção (Figura 25).

Os modelos das equações lineares de Langmuir e Freundlich, as isotermas de adsorção mais comumente utilizadas, foram submetidas aos dados.

Figura 25 Gráfico q x Concentração



Fonte: Autoria Própria

Ao observar a Figura 25, nota-se que o comportamento não se enquadra totalmente na Isoterma de Langmuir, porém visivelmente se caracteriza na

classificação L, do subgrupo 4.

Em trabalhos com similaridades, como uso de mesmo adsorvente ou utilização do mesmo adsorvato obteve-se os seguintes comportamentos para o teste de equilíbrio. Da Silva (2017) em seu trabalho sobre Biossorção em resíduo orgânico da extração do óleo de semente de chia, com corante Amarelo Reativo B2R pode constatar que a Isoterma de Langmuir e Toth (que seria uma variação da primeira) prepondera no processo. Ambos os sistemas utilizam o mesmo biossorvente, a torta da chia, porém, usou-se corantes diferentes e o fato dessa mudança mudou toda a propriedade do sistema reduzindo o equilíbrio de horas para 6 minutos o que tornou o sistema muito mais instável.

Segundo Sanchez J., et al (2015) em um estudo de remoção de corante têxtil pelo bagaço de malte proveniente de uma micro cervejaria utilizando o mesmo corante que o descrito neste trabalho, pode-se constatar que a Isoterma que se adequou ao sistema foi a de Langmuir.

Observando dois trabalhos distintos que conflui para um mesmo resultado sobre a Isoterma de adsorção, e demais estudos que mostram Langmuir ser a Isoterma mais favorável, em um primeiro momento acreditou se que este resultado se expressaria novamente. Contudo as interações químicas acontecem e são determinísticas para definir o comportamento de uma Isoterma.

5.5 RESULTADOS TERMODINÂMICOS

Na Tabela 10 segue valores encontrados para K_d nas temperaturas elencadas para realização dos testes e assim posterior cálculo para obtenção das demais variáveis.

Tabela 8 - Parâmetros obtidos e calculados

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	k_d (L g ⁻¹)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (J mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
30	303	0,67	1,01	-0,00058	0,025
40	313	0,077	6,77		
50	323	0,055	7,79		

O processo de adsorção é caracterizado como exotérmico quando são encontrados valores negativos para (ΔH°_{ads}). Portanto, há a liberação de energia durante a interação entre adsorvente e adsorvato. Já a absorção de energia é verificada quando são encontrados valores positivos para (ΔH°_{ads}), caracterizando um processo endotérmico. A elevação de kd à medida que T também é elevada reflete na natureza endotérmica do processo (ALVES, 2013). No presente estudo, verificou-se a característica de exotérmico.

A espontaneidade é verificada quando são obtidos valores negativos para (ΔG°_{ads}). Em sistemas com esta característica o adsorvato apresenta alta afinidade com o adsorvente, e o processo é termodinamicamente favorável. Logo no presente estudo sendo delta G positivo não ocorre a espontaneidade da reação, sendo termicamente não favorável.

E por fim, valores negativos encontrados para (ΔS°_{ads}) caracterizam um processo com menor desorganização na interface sólido/solução em virtude das interações decorrentes entre adsorvato e adsorvente, sendo ΔS°_{ads} positivo configura-se com maior desorganização na interface, ou seja, alta mobilidade.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho avaliou-se o potencial da torta de chia na biossorção do corante Laranja Solimax 180% para o qual foram obtidas as seguintes conclusões:

Através das análises MEV, EDS e FTIR da chia com e sem corante pode-se inferir a presença de carbono e oxigênio em aproximadamente 92% da amostra sem corante, como era esperado, por se tratar de um material orgânico e também se evidenciou a presença de elementos como cálcio, magnésio, nitrogênio e potássio. A microscopia MEV da chia apresentou um aspecto granular, regular e com interstícios, que apresentaram aumento da sua área, o que sugere a deposição do corante especialmente ao redor dos grãos de chia presentes na torta. Outros elementos, além dos supracitados, foram detectados como ferro e níquel, presentes, portanto, apenas no corante. Através da análise de FTIR, pode-se inferir a presença do grupo carbonila, amidas e ésteres, assim como ligações duplas e anéis aromáticos.

A biossorção em batelada foi avaliada pelo contato entre o adsorvato e o biossorvente sob diferentes condições operacionais. Verificou-se que o pH altera significativamente a remoção do corante, sendo o maior percentual de remoção no pH 2, sendo a remoção, para este, de 93,77%. Também se verificou que o tamanho médio das partículas não influenciava significativamente os resultados da remoção, portanto, podendo ser eliminada uma operação unitária no processo. A melhor remoção foi obtida com velocidade de 100 rpm, embora com pequena diferença. No que diz respeito ao tempo de contato, notou-se que ao comparar, o melhor tempo de contato era 5 min e, com o tempo, o percentual de remoção diminuía. A variação de remoção com relação a temperatura de 30°C (shaker) e bancada (temperatura ambiente, variando com o clima) não mostrou diferenças significativas. Assim, ajustou-se o shaker a 30 °C, 100rpm por 5 minutos para a padronização do processo, garantindo temperatura e agitação controladas, proporcionando homogeneidade no experimento e dando confiabilidade ao processo.

Através do teste cinético, verificou-se o tempo de equilíbrio desta reação de 6 min. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se adequou aos dados obtidos, com um valor de R^2 de 0,994.

A isoterma que caracterizou o processo se caracteriza na isoterma do tipo L, do subgrupo 4.

Os testes termodinâmicos evidenciaram valores de ΔH°_{ads} negativos, evidenciando uma reação exotérmica. Entretanto, os valores positivos para ΔG°_{ads} e ΔS°_{ads} sugerem instabilidade da reação e maior desorganização na interface (indicando alta mobilidade), respectivamente.

Com estes testes, dados os altos valores de remoção, é possível inferir que há uma grande possibilidade de que o biossorvente seja utilizado em escala industrial, entretanto, necessitando de mais testes para averiguar a viabilidade.

Para trabalhos futuros, sugiro simplificar ao máximo os testes, utilizando 5 minutos como tempo médio de contato, sem utilizar o shaker e a centrífuga – visando economia elétrica, imprescindível para escala industrial, buscando também desenvolver um método de decantação, para remoção do sobrenadante; trazendo assim, uma forma de remoção de corante altamente eficaz, economicamente viável e, acima de tudo, ambientalmente amigável. Sugiro também, testes com o resíduo para averiguar a possibilidade de recuperar e reutilizar o corante após a separação, fechando assim, um ciclo sustentável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIT, Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Perfil do Setor**. Acesso em 18 de outubro de 2020. Disponível em: < <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>.

AKAR, Tamer; et al., **An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace**. Journal of Hazardous Materials 166 (2009).

AKSU, Zümriye Aksu, TEZER, Sevilyay. **Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris***. Process Biochemistry 40. 2005

AKSU, Zümriye DÖNMEZ, Gönül. **A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye**. Chemosphere 50. 2003.

AKSU, Zümriye. **Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling**. Biochemical Engineering Journal 7. 2001

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. **Isotermas de Langmuire de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados**. Scientia Agrícola, Piracicaba, v. 55, n. 3, p. 1-0, jun. 1998.

ALLURI, Hima Karnika, RONDA, Srinivasa Reddy; SETTALLURI, Vijaya Saradhi; SINGH, Jayakumar; BONDILI; SURYANARAYANA; VENKATESHWAR. **Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal**. African Journal of Biotechnology Vol. 6 (25), pp. 2924-2931, 28 December, 2007.

ALMEIDA, Edna; ASSALIN, Márcia Regina; ROSA, Maria Aparecida. **Tratamento de Efluentes Industriais por processos oxidativos na presença de Ozônio**. *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 5, 818-824, 2004

ALVES, F. C., **ESTUDO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO ARGILAS COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DO CORANTE VERDE MALAQUITA**, Dissertação de Mestrado Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, Brasil, 2013.

ALVIM, L. B. et al. **Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos**. Scielo- Engenharia de Produção. UFSCAR. 2018

AMIN, Nevine Kamal. **Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics**. Journal of Hazardous Materials 165, 2009

AMORIM, C. C. **Utilização de resíduo do desempoeiramento do alto forno para tratamento de efluentes**. 2010. 170 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

ANLIKER, R. **Colour Chemistry and The Environment**. Switzerland. Sixth International Colour Symposium, Freudenstadt, Germany. 1976.

ANLIKER, R. **Ecotoxicology of dyestuffs – A Joint Effort by Industry**. *Ecotoxicology and Environmental Safety*.3, 59-74. 1978.

ARAUJO, Fabiana Valéria da Fonseca; YOKOYAMA, Lídia. **Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV**. *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 1, 11-14, 2006.

BALDISSARELLI, V. Z. **Estudo de adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. Dissertação(Mestrado em Química) – Universidade Regional de Blumenau, Blumenau 2006.

BARROS, M. A. S. D, **Avaliação do Mecanismo de Troca Iônica de Cromo em Sistemas Zeolíticos**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – PR, Brasil, p.167, 2003.

BUSHWAY, A. A.; BELYEA, P. R.; BUSHWAY, R. J. **Chia Seed as a Source of Oil, Polysaccharide, and Protein**. *Journal of Food Science*, Chicago, v. 46, n. 5, p. 1349-1350, 1981. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.1981.tb04171>.

CAPITANI, M. I.; SPOTORNO, V.; NOLASCO, S. M.; TOMÁS, M. C. **Physicochemical and Functional Characterization of By-products from Chia (*Salvia hispânica L.*) Seeds of Argentina**. *LWT – Food Science and Technology*, Oxford, v. 45, n. 1, p. 94-102, 2012.

CARVALHO, Nathalia Alborghetti. **Design de Superfície: Estudo comparativo de processos de estamparia têxtil sob o enfoque ambiental**. Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Design da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2016.

CASTRO, Luis Antônio Suita de. **Processamento de mostras para microscopia eletrônica de varredura / Luis Antônio Suita de Castro**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2001. 37p. - (Embrapa Clima Temperado. Documentos, 93).

COATES, J. **Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation**, 1-2006

COELHO, M. S. ; SALAS- MELLADO , M. M. **Composição química, propriedades funcionais e aplicações tecnológicas da semente de chia (*Salvia hispânica L.*) em alimentos**. *FURG Universidade Federal do Rio Grande – Escola de Química e Alimentos*. Campinas, v. 17, n 4, p 259-268 , 2014

CRAESMEYER, Gabriel Ramos. **Tratamento de efluente contendo urânio com zeólita magnética**. 2013. 94 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

DA SILVA, Deborah Cristina Crominski, 2017 em seu trabalho **Biossorção do corante Amarelo Reativo B2R em resíduo orgânico da extração do óleo de semente de chia (*Salvia hispanica*): um estudo cinético, de equilíbrio e termodinâmico**. 2017. 77 f. Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Engenharia

Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz e James R. Vyvyan. **Introdução à espectroscopia – Tradução Da 4ª Edição Norte-Americana**. 2010

Eng. J. 156 (1) 121–133.

FERREIRA FILHO, Sidney Seckler. **Tratamento de agua**, 2017.

GONG, R.; LI, M.; YANG, C.; SUN, Y.; CHEN, J.; **Removal of cationic dye from aqueous solution by adsorption on peanut hull**. J. Hazard Mater 121 (2005) 247–250.

GONG, Renmin; DING, Yi; LI, Mei, YANG, Chao; LIU, Huijun; SUN, Yingzhi. **Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution**. Dyes and Pigments 64 (2005)

GUARATINI, Cláudia C. I., ZANONI, Maria Valnice B. **Corantes Têxteis: revisão**. Química Nova, v.23 (2000).

HO, Y. S., **Review of second-order models for adsorption systems**. Journal of Hazardous Materials. 136 pp. 681–689. 2006

HO, Yuh-shan; CHIU, Wen-ta; WANG, Chung-chi. **Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust**. Bioresource Technology, p.1285-1291, 20 jan. 2005. Semanal.

HONORIO, Jacqueline Ferandin. **Emprego da casca de soja como adsorvente na remoção de corantes reativos têxteis**. 2013. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

IPEA. **Sustentabilidade Ambiental no Brasil – biodiversidade, economia e bem-estar humano**. Livro 7. 2010

KABRA, Akhil N.; KHANDARE, Rahul V.; GOVINDWAR, Sanjay P. **Development of a bioreactor for remediation of textile effluent and dye mixture: A plantebacterial synergistic strategy**. Water Research 47 (2013)

KHATAEE, A.R.; VAFAEI, F.; JANNATKHAH, M. **Biosorption of three textile dyes from contaminated water by filamentous green algal *Spirogyra* sp.: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies**. International Biodeterioration & Biodegradation 83 (2013).

KHOUNI I, MARROT B and BEN AMAR R (2011) **Decolorization of Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes.** 2011

KUNZ, Airton; ZAMORA, Patricio Peralta. **Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis.** Quim. Nova, Vol. 25, No. 1, 78-82, 2002.

LASCHUK, Tatiana; RUTHSCHILLING, Evelise A. **A Evolução da Indústria Têxtil do Rio Grande do Sul sob o Ponto de Vista Técnico, Tecnológico e Mercadológico.**

MACHADO, Giovanna; Dedavid, Berenice Anina ;Gomes, Carmem Isse. **Micrscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico] / – Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007.**

MALIK, P.K. **Use of Activated Carbons Prepared from Sawdust and Rice-Husk for Adsorption of Acid Dyes: A Case Study of Acid Yellow 36.** Dyes Pigments, 56, 239-249. (2003)

MALL, Indra D.; SRIVASTAVA, Vimal C.; AGARWAL, Nitin K. **Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses.** Dyes and Pigments 69 (2006).

MARCELINO, Rafaela Brito Portela; FRADE, Paulo Ricardo; AMORIM, Camila Costa de. **Tendências e desafios na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis: Atuação do grupo de pesquisas POA control da UFMG.** 2013. 389 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (smarh), Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais (ufmg), Belo Horizonte, 2013.

MAURYA, Nityanand Singh; MITTAL, Atul Kumar; CORNEL, Peter; ROTHER, Elmar. **Biosorption of dyes using dead macro fungi: Effect of dye structure, ionic strength and pH.** Bioresource Technology 97 (2006).

MCCABE, W. I.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** 6. ed. Mcgraw-hill, 2001. 1114 p.

MÓDENES, Aparecido Nivaldo et al. **UTILIZAÇÃO DA MACRÓFITA EGERIA Densa NA BIOSORÇÃO DO CORANTE REATIVO 5G.** Engvista, v. 13, n. 3, p.160-166, dez. 2011.

NAGEL-HASSEMER et al. **Processo UV/H₂O₂ como pós tratamento para remoção de cor e polimento final em Efluentes Têxteis.** Artigo Química Nova, Vol.35, No. 5. 2012.

O'MAHONY, T.; GUIBAL, E.; TOBIN, J.M. **Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass.** Enzyme and Microbial Technology 31 (2002)

OLIVEIRA, Clélia Aparecida da Silva. **Tratamento de corante têxtil por eletrólise, fotólise e fotocatalise utilizando LED UV.** 2013. 81 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas, Limeira, 2013.

OLIVEIRA, Silvia Priscila de. **Remoção do corante azul reativo 5g utilizando o adsorvente comercial dowex™ optipore™ sd-2.** 2013. 77 f. Dissertação 80 (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

OLÍVIO, Dennis Henrique Vicário; CARVALHO, João Liberato de; BIANCARDI, Luciane; GALLO, Zildo. **A ética do consumo.** Scientia FAER, Olímpia - SP, Ano 2, Volume 2, 1º Semestre. 2010.

ONU. **Ação da ONU Brasil a favor do meio ambiente.** Disponível em: <https://nacoesunidas.org/acao/meio-ambiente/>

ONU. **Declaração da Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente de 1972.** Disponível em <
http://www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?DocumentID=97&ArticleID=1503&I=en>

PEARCE, C. I., LLOYD, J. R., GUTHRIE, J. T. **The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review.** Dyes Pigment., v.58, p.179-196, 2003.

PIETROBELLI, Juliana Martins Teixeira de Abreu. **Remoção dos íons Cádmio, Cobre e Zinco utilizando Macrófita Egeria Densa.** 2012. 125 f. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

PUIG, E. I.; HAROS, M. **La Chia en Europa: El Nuevo Ingrediente en Productos de Panadería.** Alimentaria, Lugo, v. 420, p. 73-77, 2011.

ROSADO, F. R., SOUZA, A. F. **Utilização de fungos basidiomicetes em biodegradação de efluentes têxteis.** Revista em Agronegócios e Meio Ambiente, v.2, n.1, p.121-139. 2009

SANCHEZ, Jefferson D. S. et.al **Remoção de corante têxtil por biossorção pelo bagaço de malte, 2015**

SESHADRI, S., BISHOP, P. L., AGHA, A. M. **Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater.** Waste Management., v.14, p.127.

SHEHZADI M et al . **Melhor degradação de efluentes têxteis no sistema de zonas húmidas construídas utilizando Typha domingensis e bactérias endofíticas que degradam efluentes têxteis.** Divisão de Biotecnologia do Solo e do Meio Ambiente, Instituto Nacional de Biotecnologia e Engenharia Genética (NIBGE). 2014.

SILVA, E. R. da. **O curso da água na História: simbologia, moralidade e a gestão de recursos hídricos.** 1998. Tese (Doutorado) – Fundação Oswaldo Cruz. Pós

Graduação em Saúde Pública.

SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. Second Edition 2011

VON SPERLING, Marcos. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 1998. 238 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, Belo Horizonte, 1998.

ZOLLINGER, Heinrich– **Color Chemistry Synthesis, Properties, and Applications of Organic dyes and pigments third, revised edition**. 2003